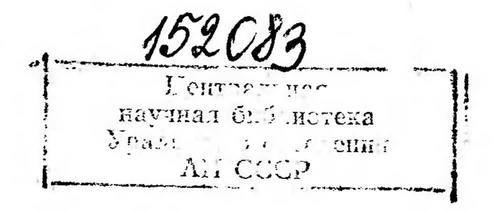
УДК 669.533.7

Рецензент: докт. техн. наук *Л. М. Ефимов*

УДК 669.533.7
Термодинамика карбидов и нитридов: Куликов И. С.: Справ. изд. Челябинск: Металлургия Челябинское отделение, 1988.— 320 с.

Изложена теория термической диссоциации химических соединений, образованных из конденсированных компонентов. Приведены результаты термодинамического анализа карбидов, нитридов и систем различных элементов (для 75 элементов) с углеродом и азотом в широком интервале температур. Определены температуры термической диссоциации карбидов и нитридов при конгруэнтном переходе из конденсированного состояния в газообразное с учетом областей гомогенности. Некоторые системы элементов с углеродом и азотом рассмотрены впервые.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами физической химии в различных отраслях промышленности. Ил. 51. Табл. 166. Библиогр. список: 94 назв.



СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Иван Степанович Куликов

ТЕРМОДИНАМИКА КАРБИДОВ И НИТРИДОВ

Редактор **Коркина О. Д.**
Редактор издательства **Полторацкая Е. К.**
Художественный редактор **Смурыгин Ю. И.**
Технический редактор **Кох Т. С.**
Корректоры **Поткина В. А., Сергеева Л. А.**

ИБ № 3615.

Сдано в набор 28.01.88. Подписано в печать 14.10.88. Т—17493. Формат бумаги 84×108[1]/32. Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,8. Усл. кр.-отт. 17,01. Уч.-изд. л. 21,76. Тираж 2680 экз. Заказ № 523. Цена 1 р. 50 к. Изд. № 1888.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», Челябинское отделение, 454000, г. Челябинск, ул. Красноармейская, 166.

Полиграфическое объединение «Книга» Челябинского областного управления издательств, полиграфии и книжной торговли, 454000, г. Челябинск, ул. Постышева, 2.

К $\frac{2601000000—266}{040(01)—88}$ 22—88

ISBN 5-229-00025-2

© Издательство «Металлургия», 1988

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших решений XXVII съезда КПСС является повышение качества выпускаемой продукции, в частности повышение качества производимого металла. Выпуск металла высокого качества, а также создание новых сплавов невозможны без знания термодинамических характеристик как отдельных соединений, так и различных систем элементов. В настоящей работе приведены термодинамические константы различных систем элементов и дается сравнительная оценка данных, приведенных в других работах.

В работе [1] рассмотрены системы элементов с кислородом, от водорода до кюрия включительно. Соединения элементов с углеродом (карбиды) наряду с оксидами представляют большой теоретический и практический интерес, так как карбиды относятся к числу кристаллических фаз с максимальными температурами плавления и находят практическое применение как высокотемпературные и сверхтвердые материалы. Наибольшее практическое значение имеют тугоплавкие карбиды элементов групп IV—IVA. Термодинамические константы и диаграммы состояния элементов с углеродом имеются в ряде справочников и монографий [2—28]. Большой интерес представляют карбиды лантаноидов и актиноидов. Некоторые данные по этим карбидам приведены в справочных изданиях [9, 11, 14, 16, 18, 20, 24—28].

Термодинамический анализ условий образования некоторых карбидов изложен в работе [29]. Однако во всех указанных выше изданиях, как правило, приведены либо таблицы термических и термодинамических констант [8—12, 15, 19, 23, 24, 28], либо только уравнения для энергий Гиббса образования химических соединений из компонентов [9, 12, 18, 26, 27]. Отсутствует анализ вероятных изменений состава карбидов при высоких температурах.

В настоящем издании изложены результаты термодинамического анализа карбидов, нитридов, систем элементов с углеродом и азотом, как правило, в широком интервале температур, с выявлением интервалов температур разрушения химических соединений, в которых они характеризуются конгруэнтным переходом из конденсированного состояния в газообразное.

Анализ опубликованных в литературе данных показывает, что 60 элементов образуют карбиды в кристаллическом состоянии, более 50 элементов образуют газообразные соединения с углеродом, 16 элементов образуют с углеродом только растворы, и только инертные газы не взаимодействуют с углеродом во всех состояниях.

Примерно 40 элементов образуют с углеродом и карбиды, и газообразные соединения (лантаноиды, актиноиды, элементы IVA группы, кремний, бор и алюминий).

Щелочноземельные элементы, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, элементы групп марганца и железа, возможно цинк и ртуть, образуют только карбиды в кристаллическом состоянии. Однако имеется другая группа элементов, в которой образуются только газообразные соединения с углеродом, например платиноиды (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Платиноиды и другие элементы образуют только газообразные карбиды при повышенных температурах. При низких или сверхнизких температурах и высоких давлениях германий, водород, азот, фосфор и галоидные элементы способны образовывать карбиды и в конденсированном состоянии. При этом газообразные соединения платиноидов с углеродом образуются лишь при высоких температурах.

Для термодинамических расчетов состава газовой фазы, равновесной с карбидными фазами и растворами углерода, необходимы данные как о газообразных компонентах, так и о конденсированных фазах. При анализе карбидных систем, как и оксидных [1], во всех случаях проводили расчеты с целью выявления азеотропных составов конденсированных фаз, переход которых в условиях вакуума из конденсированного состояния в газообразное имеет конгруэнтный характер. Такие составы фаз, как установлено [1, 2], являются наиболее прочными химическими соединениями в той или иной системе. Эти данные имеют практический интерес как для анализа технологических процессов с их участием, так и при использовании карбидов в тех или иных приборах и материалах.

Существенным осложнением для термодинамического анализа систем являлось отсутствие ряда термодинамических констант или значительные различия значений этих величин, приведенных в разных справочниках. Во всех случаях проводилось сопоставление и анализ абсолютных величин с использованием косвенных данных, например, масс-спектрального анализа, замкнутых циклов по закону Гесса и др.

Для констант атомизации газообразных химических соединений при отсутствии данных использовали обобщенные уравнения взаимосвязи с энергией атомизации при 0 K, установленные ранее [1, 29] для двух — восьми атомных молекул. В некоторых случаях энергии атомизации молекул оценены по интерполяции или даже по экстраполяции констант для подобных молекул в рядах или группах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, если вероятность образования таких молекул прогнозируется. Комплексный подход к анализу термодинамических констант и анализ их в совокупности в ряде случаев позволил исключить недостоверные данные и в то же время осуществить анализ наибольшего числа систем элементов с углеродом.

При термодинамическом анализе углеводородных систем в работе рассмотрены только простейшие соединения от CH до C_2H_6.

В справочнике приведены также данные о нитридах различных элементов, рассмотрено 75 систем элементов с азотом. Химические соединения элементов с азотом обладают особыми свойствами (высокой твердостью, высокими температурами плавления) и находят практическое использование. Специфика свойств нитридов определяется тем, что молекулы азота, обладая второй по величине энергией связи среди двухатомных молекул (после CO), трудно вступают во взаимодействие, так как требуют высоких энергий активации. Однако, вступая во взаимодействие с атомами других элементов, даже при относительно небольших тепловых эффектах образования нитридов из компонентов в стандартных состояниях, азот прочно связывается, так как тепловой эффект определяется разностью вновь образованных и разрушенных связей.

Автор будет признателен за все замечания, пожелания и новые данные, которые могут дополнить или углубить знания о карбидах и нитридах элементов.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

α — степень диссоциации
a_i — активность компонента
$C_{p,i}$ — теплоемкость компонента при постоянном давлении p
D_0 и D_{298} — энергии атомизации при 0 и 298 К, соответственно
D_0, A_xB_y — энергия атомизации газообразного или кристаллического химического соединения A_xB_y при 0 К
G_T° — энергия Гиббса при T К
ΔG_T° — изменение энергии Гиббса реакций образования или разрушения химических соединений при T К
ΔG_{298}° — изменение энергии Гиббса процесса образования химических соединений из компонентов в стандартных состояниях при 298 К
$\Delta G_{s,T}^\circ$ — изменение энергии Гиббса процесса сублимации элементов или химических соединений при T К
$\Delta G_{исп}$ — изменение энергии Гиббса процесса испарения элементов или химических соединений в заданном интервале температур
$\Delta G_{пл}$ — изменение энергии Гиббса процесса плавления элементов или химических соединений в заданном интервале температур
$(H_T^\circ - H_0^\circ)_i$ — энтальпия компонента i при T К
$(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i$ — энтальпия компонента i при нагреве от 298 до T К
$\Delta H_T^\circ - \Delta H_0^\circ$ — изменение энтальпии системы при нагреве от 0 до T К
$\Delta H_T - \Delta H_{298}$ — изменение энтальпии системы при нагреве от 298 до T К
$\Delta H_{s,T}^\circ$ — теплота сублимации при T К
$\Delta H_{исп}$ — теплота испарения
$\Delta H_{пл}$ — теплота плавления
$\Delta H_{f,T}$ — теплота образования химического соединения из компонентов в стандартных состояниях при T К
$\Delta H_{f,298}^\circ$ — теплота образования химического соединения из компонентов в стандартных состояниях при 298 К
$k'_{A_xB_y}$ — константа атомизации газообразного химического соединения A_xB_y на атомы A и B
$K_{A_xB_y}$ — константа образования химического соединения A_xB_y из компонентов A и B в стандартных состояниях
$\{A/B\}$ — соотношение компонентов A и B в газовой фазе
$[A/B]$ — соотношение компонентов A и B в конденсированной фазе
p_i — давление компонента i в газовой фазе
p_i° — давление компонента i в насыщенном паре
$\Sigma p_{i(x)}^\circ$ — суммарное давление насыщенного пара компонента i в газовой фазе
Σp — суммарное давление газовой фазы
$S_{T,i}^\circ$ — энтропия компонента i при T К
$\Delta S_{T,i}^\circ$ — изменение энтропии компонента i при фазовых переходах
ΔS_T° — изменение энтропии системы при химических реакциях в системе при T К.
ΔS_{298}° — изменение энтропии системы при химических реакциях в системе при 298 К
Φ_T° — приведенный термодинамический потенциал относительно 0 К
Φ_T'' — приведенный термодинамический потенциал относительно 298 К
$\Delta\Phi_T^\circ$ — изменение приведенного термодинамического потенциала при химических реакциях или фазовых переходах относительно 0 К
$\Delta\Phi_T''$ — изменение приведенного термодинамического потенциала при химических реакциях или фазовых переходах относительно 298 К
$\Delta\Phi$ — усредненное изменение термодинамического потенциала для заданного интервала температур
w_i — скорость испарения компонента i
Σw — суммарная скорость испарения вещества

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

К основным термодинамическим константам относятся: тепловой эффект фазовых переходов элементов и химических соединений ΔH, тепловой эффект, сопровождающий химические реакции образования соединений из компонентов в стандартных состояниях $\Delta H_{f,T}^\circ$; энтропия элементов и химических соединений S_T° и изменение энтропии при фазовых переходах и химических реакциях ΔS_T; изменение энергии Гиббса при фазовых переходах, при образовании и разрушении химических соединений ΔG_T°. Все константы зависят от температуры и изменяются в той или иной степени с изменением температуры, в зависимости от теплоемкости веществ, участвующих в реакции, в соответствии с основными принципами термодинамики.

Энтропия кристаллических веществ при 0 К равна нулю. Система в условиях равновесия стремится к минимуму энергии Гиббса:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln K, \tag{1.1}$$

где ΔG_T — изменение избыточной энергии Гиббса системы, в условиях равновесия равное нулю; ΔG_T° — изменение энергии Гиббса системы при образовании химического соединения из компонентов в стандартных состояниях; K — константа равновесия между активностями (концентрациями) или парциальными давлениями компонентов системы, участвующими в химической реакции или фазовом переходе; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (1.1) следует основное уравнение взаимосвязи между ΔG_T° и константой равновесия,

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K. \tag{1.2}$$

Константа равновесия K для реакции $aA + bB = cC + dD$ равна соотношению произведений активностей продуктов реакции $a_C^c \cdot a_D^d$ и реагентов $a_A^a \cdot a_B^b$:

$$K = (a_C^c \cdot a_D^d)/(a_A^a \cdot a_B^b), \tag{1.3}$$

где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты взаимодействующих и образующихся компонентов; a_A, a_B, a_C и a_D — активности компонентов.

Активности компонентов могут быть выражены различно, в зависимости от выбора стандартного состояния компонентов системы. Для газообразных компонентов за стандартное состояние принимают давление p_A, равное 1 атм, 1 мм рт. ст. (1 торр) или 1 Па. Для конденсированных компонентов (твердых или жидких) принимается, что активность чистого компонента равна 1. Очевидно, что в реальных условиях активность чистого компонента должна быть равна 1, для растворов < 1. В случае образования растворов, особенно в металлургии для разбавленных растворов, за стандартное состояние часто принимают 1%-ный раствор компонента в каком-то растворителе например, в жидком железе. Следовательно, абсолютное значение константы равновесия, вычисленной по уравнению (1.3) и изменения энергии Гиббса по уравнению (1.2), зависит от выбора стандартных состояний и существенно различается при переходе от одних стандартных состояний к другим, так как переход от одних стандартных состояний к другим, в свою очередь, может быть выражен соответствующим изменением энергии Гиббса.

Некоторые исследователи используют уравнение (1.2) для оценки возможности протекания той или иной реакции, полагая, что реакция возможна только тогда, когда ΔG_T° приобретает отрицательное значение.

Очевидно, что такой подход является ошибочным. Из уравнения (1.2) следует, что при $\Delta G_T^\circ = 0$ $\ln K = 0$ и $K = 1$. При $\Delta G_T^\circ > 0$, $\ln K < 0$ и $K < 1$. Отсюда следует, что в результате реакции или фазового перехода, изменение энергии Гиббса для которой положительно, не обеспечивается величина константы равновесия, равная или более единицы. Приведем в качестве примера испарение воды при комнатной температуре:

$$H_2O_ж = H_2O_г;\ \Delta G_T^\circ = 42\,763 - 114{,}60\,T \text{ Дж/моль}$$

(298,15—373,15 К) [30];

$$\lg K = \lg p^\circ_{H_2O} = -2232{,}6/T + 5{,}983.$$

Давление пара воды выражено в атмосферах, а ΔH — в Джоулях.

Однако часто принято давление пара выражать в миллиметрах ртутного столба, тогда, учитывая что 1 атм = 760 мм рт. ст. для p_{H_2O} испарения воды получим: $\lg p^\circ_{H_2O} = -2232{,}6/T + 8{,}864$ мм рт. ст. (торр).

Если давление пара выражено в паскалях и $\Delta H_{исп}$ — в Джоулях, то получим: $\Delta G_T^\circ = 42\,763 - 210{,}36T$ Дж/моль, $\lg p^\circ_{H_2O} = -2232{,}6/T + 10{,}987$.

При расчете тепловых эффектов и давлений пара переход от одних системных единиц (калорий, атмосфер) к другим (джоулям, паскалям) вызывает дополнительные усложнения. Если ΔG_T° выражено в калориях и p в атмосферах, уравнение для расчета $\lg p$ имеет простой вид: $\lg p = -\Delta G_T^\circ/4{,}576T$, где $4{,}576 = R \cdot 2{,}303$ и $R = 1{,}986$ кал/моль. Если ΔG_T° выражено в джоулях, p — в атмосферах, то $\lg p = -\Delta G_T^\circ/19{,}146\,T$, где $19{,}146 = R \cdot 2{,}303$, $R = 8{,}31$ Дж/моль.

Если ΔG_T° выражено в джоулях, p — в паскалях, то $\lg p = -\Delta G_T^\circ/19{,}146T + \Delta n \lg(1{,}01 \cdot 10^5)$.

Если в реакции участвуют газообразные компоненты в продуктах и реагентах и давление выражено в паскалях, то переход от констант равновесия к стандартному изменению энергии Гиббса и обратно осложняется в еще большей мере.

Так, например, в рассматриваемой ранее реакции $aA + bB = cC + dD$ дополнительное слагаемое имеет вид:

$$\Delta n \lg(1{,}01 \cdot 10^5) = (c + d - a - b) \lg(1{,}01 \cdot 10^5).$$

В связи с этим при термодинамических расчетах констант и ΔG_T° рационально использовать давления газообразных компонентов в атмосферах. Это упрощает расчеты и уменьшает объем вычислений. Использование в качестве единиц энергии калорий, в свою очередь, несколько уменьшает объем вычислений, поскольку большая часть справочных изданий до настоящего времени выходит с использованием этих единиц. Однако переход от калорий к джоулям, как видно из приведенных уравнений, не приводит к появлению дополнительных слагаемых, поэтому может быть относительно просто осуществлен. При 25 °С (298,15 К) давление пара $p^\circ_{H_2O} = 23{,}75$ мм. рт. ст. [3] или 0,0313 атм. Изменение энергии Гиббса для испарения воды при 25 °С положительное $\Delta G^\circ_{298} = 8595$ Дж/моль.

Для скорости испарения воды [г/(см^2 · с)] в вакууме по уравнению Лангмюра получим: $\lg w_{H_2O} = 44{,}5 \cdot p_{H_2O} \sqrt{18/298{,}15}$, где p_{H_2O} — в атмосферах. Решение этого уравнения дает $w_{H_2O} = 0{,}342$ г/(см^2·с) = 12,32 м/ч.

Таким образом, открытые источники воды на земле очень быстро бы испарились в условиях вакуума. Присутствие воздушной атмосферы существенно замедляет испарение воды из открытых водоемов, так как длина свободного пробега молекул воды в воздухе при давлении в 1 атм мала и коэффициент испарения, т. е. доля частиц, покидающих поверхность, составляет всего 10^{-5}—10^{-6} от числа испаряемых. Однако это уже другой эффект, а реакция испарения воды или фазовый переход воды из жидкого в газообразное состояние несомненно протекает при положительном изменении энергии Гиббса, в условиях отсутствия торможения с высокими скоростями.

Изменение энергии Гиббса является функцией теплового эффекта и изменения энтропии системы:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ\, T. \quad (1.4)$$

Тепловой эффект и изменение энтропии реакции, в свою очередь, связаны с температурой через теплоемкость реагентов и продуктов реакции. Теплоемкости реагентов и продуктов реакции в зависимости от температуры принято выражать функциями вида: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$. При расчетах реакции $qA + pB = mC + nD$ необходимо знание температурных функций теплоемкостей компонентов:

$$\overline{C}_{p(A)} = a_1 + b_1T + c_1T^2 + d_1T^{-2};$$
$$\overline{C}_{p(B)} = a_2 + b_2T + c_2T^2 + d_2T^{-2};$$
$$\overline{C}_{p(C)} = a_3 + b_3T + c_3T + d_3T^{-2};$$
$$\overline{C}_{p(D)} = a_4 + b_4T + c_4T + d_4T^{-2}.$$

Из этих уравнений вычисляют температурную зависимость изменения теплоемкости веществ при реакции как разность теплоемкостей продуктов реакции и реагентов с учетом стехиометрических коэффицентов $\Delta C_p = m\overline{C}_{p(C)} + n\overline{C}_{p(D)} - q\overline{C}_{p(A)} - p\overline{C}_{p(B)} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$.

При этом

$$a = ma_3 + na_4 - qa_1 - pa_2;$$
$$b = mb_3 + nb_4 - qb_1 - pb_2;$$
$$c = mc_3 + nc_4 - qc_1 - pc_2;$$
$$d = md_3 + nd_4 - qd_1 - pd_2.$$

Тепловой эффект реакции при температуре T вычисляют по уравнению

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta \overline{C}_p dT, \quad (1.5)$$

или, с учетом уравнения для $\Delta\overline{C}_p$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + {}^1/_2 bT^2 + {}^1/_3 cT^3 - dT^{-1}. \quad (1.6)$$

Поскольку температурная зависимость теплоемкости веществ приведена для температуры > 298,15 К (в дальнейшем для упрощения принято 298 К), то тепловой эффект в уравнениях (1.5) и (1.6), отнесенный к температуре 0 К, является условным, полученным в результате экстраполяции уравнения для теплоемкости на нулевую температуру. Действительные теплоемкости при 298 К отличаются от полученных по указанному уравнению, поэтому для установления зависимости теплового эффекта по уравнению (1.6) необходимо знать его величину при какой-то температуре, обычно известен тепловой эффект при 298 К. Подставляя величину ΔH°_{298} определяем по уравнению (1.6) ΔH_0°. Реальный тепловой эффект при 0 К может быть определен по разности энтальпий $(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$ продуктов реакции и реагентов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, вычитаемой из теплового эффекта реакции при 298 К:

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H^\circ_{298} + q(H^\circ_{298} - H^\circ_0)_A + p(H^\circ_{298} - H^\circ_0)_B - m(H^\circ_{298} - H^\circ_0)_C - n(H^\circ_{298} - H^\circ_0)_D, \quad (1.7)$$

где $(H^\circ_{298}-H^\circ_0)_i$ — энтальпии компонентов A, B, C, D, участвующих в реакции.

Очевидно, что уравнение (1.6) можно получить лишь для интервала температур, в котором ни один из компонентов не изменяет своего агрегатного состояния. При переходе одного из компонентов в другое агрегатное состояние учитывают тепловой эффект этого перехода и составляют новое балансовое уравнение для ΔC_p и ΔH°_T.

Энтропия кристаллических веществ, как отмечено выше, при 0 К, в соответствии с постулатом Планка, равна нулю. В справочниках, как правило, приводится энтропия при 298 К. Изменение энтропии приведенной выше реакции при 298 К вычисляют по уравнению

$$\Delta S^\circ_{298} = qS^\circ_{298(C)} + pS^\circ_{298(D)} - mS^\circ_{298(A)} - nS^\circ_{298(B)}.$$

Изменение энтропии при произвольной температуре T, при которой все компоненты еще не изменяют агрегатного состояния, вычисляют по уравнению:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT. \qquad (1.8)$$

Учитывая уравнение для ΔC_p, получим:

$$\Delta S^\circ_T=\Delta S^\circ_{298}+a\ln T+bT+{}^1/_2cT^2-{}^1/_2dT^{-2}-a\ln 298-$$
$$-{}^1/_2c298^2+{}^1/_2d/298^2=\Delta S^\circ_{298}+a\ln T+bT+{}^1/_2cT^2-{}^1/_2dT^{-2}-A, \qquad (1.9)$$

где A — величина, не зависящая от температуры.

Подставляя ΔH°_T и ΔS°_T в уравнение (1.4), получим:

$$\Delta G^\circ_T=\Delta H^\circ_0+aT+{}^1/_2bT^2+{}^1/_3cT^3-dT^{-1}-\Delta S^\circ_{298}T-$$
$$-aT\ln T-bT^2-{}^1/_2cT^3+{}^1/_2dT^{-1}-AT=\Delta H^\circ_0+aT-$$
$$-\Delta S^\circ_{298}T-{}^1/_2bT^2-{}^1/_6cT^3-aT\ln T-{}^1/_2dT^{-1}-AT.$$

Объединяя слагаемые с T, т. е. $a-A-\Delta S^\circ_{298}=j$, получим:

$$\Delta G^\circ_T=\Delta H^\circ_0-aT\ln T-{}^1/_2bT^2-{}^1/_6cT^3-{}^1/_2dT^{-1}+jT. \qquad (1.10)$$

В связи со сложностью приведенных выше уравнений для ΔG°_T и недостаточной точностью экспериментальных данных для тепловых эффектов и температурных зависимостей теплоемкостей реагентов очень часто используют более простые уравнения:

$$\Delta G^\circ_T=\Delta H-\Delta ST. \qquad (1.11)$$

В уравнении (1.11) для ограниченного отсутствием превращений компонентов интервала температур величины ΔH и ΔS принимают постоянными. Однако такой подход не всегда является достаточно корректным. Расчеты могут быть существенно упрощены при использовании метода, предложенного М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом [31]. Исходное уравнение для изменения энергии Гиббса авторы работы [31] записывают в виде:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298}-T\Delta S^\circ_{298}-T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta\overline{C}_p dT, \qquad (1.12)$$

Функция теплоемкости $\Delta\overline{C}_p$ характеризуется приведенным выше уравнением. Тогда при подстановке $\Delta\overline{C}_p$ в уравнение (1.12) получим:

$$\Delta G^\circ_T=\Delta H^\circ_{298}-T\Delta S^\circ_{298}-T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}a\,dT-T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}bT\,dT-$$

$$-T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}cT^2dT-T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}dT^{-2}dT.$$

Вынося величины a, b, c, d из-под знака интеграла и разделив на T, получим:

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T}=\frac{\Delta H^\circ_{298}}{T}-\Delta S^\circ_{298}-a\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}dT-b\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}TdT-c\int_{298}^{T}T^2dT-$$
$$-d\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}T^{-2}\,dT.$$

Указанные интегралы соответственно равны

$$M_0=\ln\frac{T}{298{,}15}+\frac{298{,}15}{T}-1;$$
$$M_1=\frac{1}{2T}(T-298{,}15)^2; \qquad (1.13)$$
$$M_2=\frac{T^2}{6}+\left(\frac{298{,}15}{3T}\right)-\left(\frac{298{,}15}{2}\right)^2;$$
$$M_{-2}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{298{,}15}-\frac{1}{T}\right)^2.$$

Уравнение для ΔG°_T примет вид:

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T}=\frac{\Delta H^\circ_{298}}{T}-\Delta S^\circ_{298}-(aM_0+bM_1+cM_2+dM_{-2}). \qquad (1.14)$$

Значения интегралов по уравнениям (1.13) вычислены и приведены в ряде изданий [9, 31, 32].

В последнее время для вычисления констант равновесия все более широкое распространение получает метод расчета с использованием приведенных термодинамических потенциалов [8, 11, 15, 19, 24, 29].

Термодинамические функции газов могут быть теоретически рассчитаны по статистическим суммам состояния. Статистическую сумму по состояниям молекул и одноатомных газов можно определить из уравнения [28]:

$$Q=\Sigma p_i\exp\left(-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{kT}\right), \qquad (1.15)$$

где ε_i — энергия i-того уровня молекулы (атома); ε_0 — энергия уровня, соответствующего минимальным значениям квантовых чисел; p_i — статистическая долн i-того уровня; k — постоянная Больцмана; T — температура, К

Термодинамические функции идеального газа связаны с величиной Q следующими зависимостями:

$$S^\circ_T=R\ln\frac{Q}{N}+RT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_p; \qquad (1.16)$$

$$H^\circ{}_T=H^\circ_0+RT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_p; \qquad (1.17)$$

$$G^\circ_T=H^\circ_0+RT\ln\frac{Q}{N}; \qquad (1.18)$$

$$C_p=2RT\left(\frac{\partial \ln Q}{dT}\right)_p+RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_p, \quad (1.19)$$

где H_0° — энтальпия газа при 0 К; N — число Авагадро. Исключая производную из уравнений (1.16) и (1.17), получим:

$$S_T^\circ - \frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T} = R\ln\frac{Q}{N} = \Phi_T^*. \quad (1.20)$$

Величину, определенную уравнением (1.20), называют *приведенным термодинамическим потенциалом,* или для упрощения *приведенным потенциалом**.

Из уравнений (1.16—1.19) видно, что теоретические расчеты термодинамических констант через статистические суммы по состояниям позволяют определять только разности значений энтальпии H_T° и термодинамического потенциала G_T° при различных температурах, например, между данной T и 0 К. Но в термодинамических расчетах химических реакций необходимы именно изменения указанных величин в результате реакций, протекающих в системе при изменении температуры системы. Для константы равновесия с использованием приведенного потенциала получаем следующее простое уравнение:

$$R\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}, \quad (1.21)$$

где ΔH_0° — изменение энтальпии при 0 К в результате химической реакции; $\Delta\Phi_T^*$ — изменение приведенного потенциала при T, К.

Изменение энтальпии в результате диссоциации молекул на атомы при 0 К, равное энергии связи атомов в молекуле, или энергии диссоциации молекулы на атомы, обычно обозначаемое D_0, приводится во многих справочниках. Энтальпию перехода веществ из конденсированного состояния в газообразное при температурах 0 и 298 К обозначают соответственно $\Delta H_{S,0}^\circ$ и $\Delta H_{S,298}^\circ$.

В справочной литературе [24, 28] имеется значительное число данных для Φ_T^*, S_T°, $H_T^\circ - H_0^\circ$, ΔG_T° и $\lg K_p$.

Однако в справочниках [24, 28] приведены не все константы, которые необходимы для анализа металлургических процессов. В ряде случаев пользуются другим приведенным потенциалом, который может быть выражен формулой [8, 10—12]:

$$\Phi_T'' = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = \Phi_T^* + \frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T}. \quad (1.22)$$

Тогда для константы равновесия получим:

$$R\ln K_p = \Delta\Phi_T'' - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}. \quad (1.23)$$

При температуре 298 К

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.24)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta\Phi_{298}'' = \Delta S_{298}^\circ. \quad (1.25)$$

Из уравнений (1.22) и (1.25) получим

* В английской литературе эту величину называют функцией энергии Гиббса.

$$\Delta H_{298}^\circ - \Delta H_0^\circ = 298(\Delta\Phi_{298}^* - \Delta S_{298}^\circ). \quad (1.26)$$

В справочниках [11, 15, 19, 24] для ряда веществ приведены Φ_T'' и $(H_T - H_{298})$. Уравнение (1.26) может быть использовано для расчетов Φ_T'' и $\Delta\Phi_T''$ по Φ_T^* и $\Delta\Phi_T''$ и наоборот.

Из уравнений (1.20) и (1.23) следует:

$$\Delta\Phi_T'' = \Delta S_{298}^\circ + (aM_0 + bM_1 + cM_2 + dM_{-2}). \quad (1.27)$$

Таким образом, $\Delta\Phi_T''$ можно вычислить по значениям стандартных энтропий и теплоемкостей компонентов.

Необходимо остановиться на различии констант, приводимых в различных справочниках. В фундаментальном справочнике [28] под редакцией В. П. Глушко в четырех вышедших томах приведены термодинамические константы для следующих элементов: O, H (D, T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, N, S, P и их соединений (т. I). Элементы группы VIB C, Si, Ge, Sn, Pb и их соединений с элементами, приведенными в т. I, даны т. II. Данные для элементов групп IIA и IIIB и их соединений приведены в т. III. В т. IV [28] приведены термодинамические константы 20 элементов групп III—VIA Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, щелочных элементов, трех актиноидов (тория, урана, плутония) и ряда их химических соединений. Таким образом, в справочнике [28] приведены термодинамические константы 50 элементов и их химических соединений. Для газообразных соединений в справочнике [28] приведены константы атомизации, а для конденсированных химических соединений даны либо давления насыщенного пара молекул конденсированного соединения, либо константы атомизации — перехода из конденсированного состояния в одноатомные газы, составляющих это соединение элементов.

В работе [29] подробно проанализированы термодинамические константы атомизации газообразных химических соединений и для изменения приведенных термодинамических потенциалов, путем статистической обработки двух-, трех-, четырех- и пятиатомных газообразных соединений при их атомизации, получены следующие температурные зависимости изменения приведенных термодинамических потенциалов $\Delta\Phi_T^*$ для интервала температур от 1000 до 3000 К. Для двухатомных молекул, кроме молекул, содержащих водород, Дж/(моль · К):

$$\Delta\Phi_T^* = 92{,}9 + 4{,}3 \cdot 10^{-5}D_0 - 12\,720/T. \quad (1.28)$$

Для двухатомных соединений с водородом, Дж/(моль · К):

$$\Delta\Phi_T^* = 75 + 8{,}0 \cdot 10^{-5}D_0 - 15\,900/T. \quad (1.29)$$

Для трехатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta\Phi_T^* = 206 + 4{,}5 \cdot 10^{-5}D_0 - 22\,100/T. \quad (1.30)$$

Для четырехатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta\Phi_T^* = 318 + 4{,}5 \cdot 10^{-5}D_0 - 30\,500/T. \quad (1.31)$$

Для пятиатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta\Phi_T^* = 450 + 4{,}5 \cdot 10^{-5}D_0 - 40\,800/T. \quad (1.32)$$

Для шести и восьмиатомных молекул в результате подобной обработки получены уравнения [1], Дж/(моль·К):

$$\Delta\Phi_T^* = 555 + 4{,}5 \cdot 10^{-5}D_0 - 43\,350/T; \quad (1.33)$$

$$\Delta\Phi_T^* = 753 + 4{,}5 \cdot 10^{-5}D_0 - 50\,210/T. \quad (1.34)$$

Для констант диссоциации газов на одноатомные газы с использованием уравнений (1.28)—(1.34) получим, Дж/(моль · К):

$$R\ln K_2' = -\frac{(D_0+12\,720)}{T} + 92{,}9+4{,}3\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.35)$$

$$R\ln K_{2(H)}' = -\frac{(D_0+15\,900)}{T} + 75+8\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.36)$$

$$R\ln K_3' = -\frac{(D_0+22\,100)}{T} + 206+4{,}5\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.37)$$

$$R\ln K_4' = -\frac{(30\,500+D_0)}{T} + 318+4{,}5\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.38)$$

$$R\ln K_5' = -\frac{(D_0+40\,800)}{T} + 450+4{,}5\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.39)$$

$$R\ln K_6' = -\frac{(D_0+43\,350)}{T} + 555+4{,}5\cdot 10^{-5}D_0; \qquad (1.40)$$

$$R\ln K_8' = -\frac{(D_0+50\,210)}{T} + 753+4{,}5\cdot 10^{-5}D_0. \qquad (1.41)$$

Константы диссоциации в уравнениях (1.35)—(1.41) записаны для разнородных атомов, но они выведены и могут быть использованы для любых сочетаний одинаковых и разнородных атомов.

Приведенные выше уравнения имеют определенный разброс от средних значений, которые по ним определяются. Приведенные потенциалы для галоидных и сульфидных соединений, как правило, несколько выше, а для водородных ниже, рассчитываемых по уравнениям (1.29)—(1.34). Однако эти отклонения даже для многоатомных молекул не превышают 20 Дж/(моль · К).

Давления компонентов газовой фазы во всех случаях выражены в атмосферах; переход к паскалям приводит к существенным осложнениям и возможен только после конечных расчетов парциальных давлений (если в этом есть необходимость).

Константы диссоциации газообразных молекул в уравнениях (1.35)—(1.41), как и в справочнике [28], выражены при помощи давлений одноатомных газов. Запись констант в таком виде удобна для термодинамического анализа газовой фазы как самостоятельной, так и в условиях равновесия с одной или несколькими конденсированными фазами, как показано ниже на ряде примеров.

В большинстве других справочников [11, 15, 19, 24] термодинамические константы образования химических соединений, в том числе и газообразных химических соединений, определяют таким образом, что исходные компоненты, из которых образуется химическое соединение, принимают в обусловленных стандартных состояниях. Для элементов за стандартное принимают их состояние (кристаллическое, жидкое или газообразное), в котором при данной температуре и давлении стабильно существует данный элемент. При этом для газообразных элементов, существующих в обычных условиях в молекулярной форме, за стандартное состояние обычно принято давление этого газа, равное 1 атм.

Так, например, диссоциация водяного пара на компоненты в стандартных состояниях обычно рассматривается в результате реакции 1: $H_2O_г = H_2 + {}^1/{}_2O_2$. Константа равновесия этой реакции $K_{H_2O} = (p_{H_2}p_{O_2}^{1/2})/p_{H_2O}$. В справочнике [28] приведены константы диссоциации водяного пара на одноатомные газы, т. е. для реакции 2: $H_2O_г = 2H + O$, $K'_{H_2O} = (p_H^2 \cdot p_O)/p_{H_2O}$. Очевидно, что суммарная реакция 2, кроме реакции 1, включает дополнительные реакции:

$H_2O_г = H_2 + {}^1/{}_2O_2$ (1), $K_{H_2O} = (p_{H_2}p_{O_2}^{1/2})/p_{H_2O}$;

$H_2 = 2H$ (3), $K'_{H_2} = p_H^2/p_{H_2}$;

${}^1/{}_2O_2 = O$ (4), $K_{O_2}'^{1/2} = p_O/p_{O_2}^{1/2}$;

$H_2O_г = 2H + O$ (2), $K'_{H_2O} = K_{H_2O}K'_{H_2}K_{O_2}'^{1/2}$.

Отсюда, зная константы атомизации O_2 и H_2 на атомарные газы O и H, можно рассчитать как константу атомизации водяного пара по константе образования его из компонентов в стандартных состояниях (K_{H_2O} — обратная величина константы образования водяного пара из компонентов в стандартных состояниях), так и по константе атомизации рассчитать константу K_{H_2O}. В случае образования газообразных соединений из элементов в справочнике [28] приведены константы фазового перехода химического соединения из конденсированного состояния в газообразное и константы диссоциации газообразного соединения на одноатомные газы. Рассмотрим это на примере карбида кремния. В таблицах справочника [28] приведены константы следующих реакций:

1) $SiC = SiC_г$, $K_1 = p^0_{SiC}$;

2) $SiC_г = Si_г + C_г$, $K'_{SiC} = p_{Si}p_C/p_{SiC}$;

---

3) $SiC = Si_г + C_г$, $K_3 = p^0_{SiC}K'_{SiC} = p_{Si}p_C$

В других справочниках приведены константы следующих реакций:

4) $SiC = Si + C$, $K_{SiC} = a_{Si}a_C = (p_{Si}p_C)/(p^0_{Si}p^0_C)$;

5) $Si = Si_г$, $K_5 = p^0_{Si}$;

6) $C = C_г$, $K_6 = p^0_C$;

---

7) $SiC = Si_г + C_г$, $K_7 = K_{SiC}p^0_{Si}p^0_C = p_{Si}p_C$

Конечный результат по суммарным реакциям 3 и 7 один и тот же, в обоих случаях реакции атомизации конденсированного карбида кремния и по данным таблиц справочника [28] можно рассчитать константу образования карбида кремния из компонентов в стандартных состояниях

$$K_{SiC} = (p^0_{SiC}K'_{SiC})/(p^0_{Si}p^0_C) \qquad (1.42)$$

и изменения энергии Гиббса для этой реакции

$$Si + C = SiC;\quad \Delta G_T^0 = RT\ln\left(\frac{p^0_{SiC}K'_{SiC}}{p^0_{Si}p^0_C}\right). \qquad (1.43)$$

Расчет ΔG_T^0 образования карбида кремния по уравнению (1.43) для интервалов температур 1000—1690 и 1690—1996 К [28] дает

$$\Delta G^0_{T,SiC} = -70\,710 - 2{,}34T\ (1000\text{—}1690\ К);$$

$$\Delta G^0_{T,SiC} = -120\,710 + 27{,}24T\ (1690\text{—}1996\ К). \qquad (1.44)$$

По данным других справочников абсолютные значения ΔG_T^0 для образования карбидов кремния из компонентов в стандартных состояниях существенно различаются. Ближе других к полученным уравнениям данные [11] и [19], но и они на 8—12 кДж/моль менее отрицательные, чем по уравнениям (1.44). Основное различие заключается в энтропийной составляющей.

152083

Центральная
научная библиотека
Ураль... отделения
АН СССР

Таким образом, значения констант работы [28] могут быть использованы как непосредственно в расчетах, так и для вычисления термодинамических констант относительно компонентов в стандартных состояниях.

Глава 2

ТЕОРИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основоположником теории термической диссоциации химических соединений по праву считают А. А. Байкова, который еще в 20-е годы изложил основные принципы [33]. По А. А. Байкову [33], термическая диссоциация представляет собой разложение сложных химических соединений, которое происходит с изменением температуры только под действием теплоты. Однако такое представление является не вполне точным. Температура влияет на разложение химического соединения на составные части, но она лишь меняет степень диссоциации. Диссоциация имеет место при всех температурах. Повышение температуры не создает процесса разложения, а только изменяет его количественное проявление, т. е. оксиды представляют собой систему, которая находится всегда в состоянии диссоциации. Из этого сформулированного А. А. Байковым понятия термической диссоциации химических соединений следует, что диссоциация оксидов, как и других химических соединений, является их внутренним свойством, не зависящим от внешних условий, а внешние условия, в частности температура, при повышении только усиливают процесс диссоциации.

По А. А. Байкову направление процесса диссоциации химического соединения определяется содержанием в веществе одного или другого компонента: вещество разлагается и выделяет компонент, содержащийся в нем в большом количестве [33].

Эта формулировка термической диссоциации правильно отражает феноменологическую сторону явления, но она недостаточно точна. Вещество — понятие более обширное, чем химическое соединение. При рассмотрении термической диссоциации учитывают появление газовой фазы и для конденсированного химического соединения — переход тех или иных его компонентов в газовую фазу. Равновесие данного конденсированного химического соединения с газовой фазой может быть таким, что в газовую фазу будет преимущественно переходить один из компонентов. Тогда конденсированная фаза будет обедняться одним и обогащаться другими компонентами, при этом будут изменяться и равновесные давления компонентов. Такой случай может иметь место для химических соединений с областями гомогенности. При потере одного из компонентов, обогащение конденсированной фазы другим компонентом возможно до достижения границы области гомогенности, либо состава, переход которого в газовую фазу будет конгруэнтным. В первом случае, в результате преимущественного перехода одного из компонентов химического соединения, создаются условия для появления в системе новой фазы в конденсированном состоянии с бо́льшей концентрацией малолетучего компонента и установлением равновесия между исходным соединением состава границы области гомогенности и новым химическим соединением или элементом той или иной степени чистоты.

В случае изменений состава исходного химического соединения, заканчивающегося достижением состава, переход которого в газовую фазу будет конгруэнтным, то для появления новой фазы в конденсированном состоянии не создается условий.

Если химические соединения не имеют области гомогенности, то они диссоциируют без изменения исходного состава (если пренебречь необходимой степенью пересыщения для образования новой фазы в дисперсном состоянии) с образованием новой фазы, богатой менее летучим компонентом. Если условия для появления новой фазы в результате диссоциации не обеспечиваются, то имеет место конгруэнтный переход химического соединения из конденсированного состояния в газообразное. Условие, необходимое для появления новой фазы в конденсированном состоянии, определяется правилом фазовых равновесий, равенством химических потенциалов газовой и конденсированной фаз.

Отсюда можно заключить, что новая фаза в конденсированном состоянии в результате термической диссоциации химического соединения может появиться в том случае, если в газовой фазе по меньшей мере достигается давление ее насыщенного пара. Если в газовой фазе в результате диссоциации не достигается давления насыщенного пара ни одной из новых конденсированных фаз, тогда они, очевидно, не имеют условий для образования и термическая диссоциация приобретает характер конгруэнтного перехода химического соединения из конденсированного состояния в газообразное, такой состав еще принято называть *азеотропным.* Конгруэнтный переход из конденсированного состояния в газообразное для жидкостей в XIX в. был изучен Д. П. Коноваловым.

Второй закон Коновалова для конгруэнтного испарения жидкостей гласит, что давление газовой фазы в зависимости от состава жидкости при конгруэнтном переходе имеет экстремум.

Очевидно следует различать два предельных случая испарения веществ с минимумом и с максимумом суммарного давления газовой фазы в зависимости от состава системы. Минимум суммарного давления газовой фазы над конденсированной характеризует наивысшую стабильность конденсированной фазы и соответствует минимуму энергии Гиббса у конденсированной системы, к чему стремится любая система в условиях равновесия. Однако поскольку наиболее стабильным состоянием любой системы, образуемой двумя элементами, может быть при заданной температуре только одно, то только одно химическое соединение в системе при заданной температуре может иметь минимум суммарного давления газовой фазы при конгруэнтном характере перехода из конденсированного состояния в газообразное.

Максимум суммарного давления газовой фазы характеризует наибольшую нестабильность конденсированной фазы относительно газовой фазы. Проявление максимума давления газовой фазы над конденсированной в зависимости от состава конденсированной фазы обусловлено образованием газообразного химического соединения, тождественного составу конденсированной фазы. Эта разновидность конгруэнтного перехода, как правило, проявляется у растворов, образованных из нескольких химических соединений, одно из которых является наиболее летучим. Кроме того, конгруэнтным переходом из конденсированного состояния в газообразное обладают молекулярные конденсированные химические соединения, переход которых в газовую фазу происходит без диссоциации на компоненты. Этим свойством обладают многие жидкости и кристаллические химические соединения, испарение или сублимация которых происходит при относительно невысоких температурах. Типичными представителями этого класса являются вода, многие органические соединения, галогенные и другие химические соединения.

При повышенных и высоких температурах практически все химические соединения в газовой фазе в той или иной степени диссоциируют с образо-

ванием атомарных газов и молекул, отличных по соотношению компонентов от химического соединения в конденсированной фазе. Испарение или возгонка химических соединений без разложения на другие компоненты является элементарным процессом, и он учитывается совместно с другими процессами перехода из конденсированной фазы в газовую. При высоких температурах наибольший практический интерес представляет выявление наиболее стабильных химических соединений, переход которых из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным и соответствует минимуму энергии Гиббса в системе.

Теория термической диссоциации химических соединений, образованных из конденсированного и газообразного компонентов, термодинамический анализ оксидных систем от водорода до кюрия приведены в работе [1]. Поскольку простые карбиды, как правило, образуются из двух элементов, стандартные состояния которых являются твердыми или жидкими, ниже рассмотрены особенности диссоциации таких соединений.

2. ДИССОЦИАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ КОМПОНЕНТОВ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ В СТАНДАРТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

К этому виду химических соединений, в первую очередь, относятся карбиды, силициды, бориды, интерметаллические соединения и другие, образованные из двух компонентов, стандартное состояние которых является конденсированным, т. е. твердым или жидким. Для химических соединений этого класса характерно наличие областей гомогенности.

При анализе процессов диссоциации соединений этого класса изменения энергии Гиббса образования их из компонентов в стандартных состояниях и константу равновесия выражают через активности компонентов, т. е. например, для карбида *Me*C, можно записать:

$$\Delta G^\circ_T = RT \ln a_C \, a_{Me}, \qquad (2.1)$$

где a_C и a_{Me} — активности углерода и элемента *Me*, выраженные в долях от чистых элементов; ΔG°_T — изменение энергии Гиббса при образовании карбида *Me*C из твердого графита и элемента *Me* в стандартном состоянии (твердом или жидком).

Для анализа газовой фазы над карбидом *Me*C необходимо активности компонентов в конденсированном состоянии выразить через парциальные давления газообразных компонентов:

$$a_C = p_C/p^\circ_C \text{ и } a_{Me} = p_{Me}/p^\circ_{Me},$$

где p_C и p_{Me} — парциальные давления компонентов над карбидом *Me*C; p°_C и p°_{Me} — давления насыщенного пара атомарного углерода над графитом и элемента *Me*. Однако известно, что газовая фаза над графитом наряду с атомарным углеродом содержит молекулярные комплексы C_2, C_3, C_4 и C_5, константы диссоциации которых $K'_{C_2}=p^{\circ 2}_C/p_{C_2}$; $K'_{C_3}=p^{\circ 3}_C/p_{C_3}$; $K'_{C_4}=p^{\circ 4}_C/p_{C_4}$ и $K'_{C_5}=p^{\circ 5}_C/p_{C_5}$ известны для широкого интервала температур [28]. Молекулярные комплексы в газовой фазе, как приведено выше, могут образовывать и многие другие элементы, в том числе и компонент *Me*, поэтому в общем случае это необходимо учитывать. Предположим, что и компонент *Me* в газовой фазе в насыщенном паре имеет молекулы Me_2 и Me_3, константы диссоциации которых соответственно равны $K'_{Me_2}=p^{\circ 2}_{Me}/p_{Me_2}$ и $K'_{Me_3}=p^{\circ 3}_{Me}/p_{Me_3}$. Таким образом, при наличии термодинамических констант изменения энергии Гиббса образования карбида из компонентов в стандартных состояниях $\Delta G^\circ_{T,MeC}$, изменения энергий Гиббса перехода Є и *Me* из конденсированного состояния в одноатомные газы и констант диссоциа-

ции газообразных молекул имеется возможность для заданной температуры выразить состав газовой фазы над карбидом через одну переменную величину, например, через давление атомарного газа компонента *Me*

$$\Sigma p_{MeC} = p_{Me} + p_{Me_2} + p_{Me_3} + p_C + p_{C_2} + p_{C_3} + p_{C_4} + p_{C_5} \qquad (2.2)$$

Давление атомарного углерода получим из следующих данных

$$a_C = K_{MeC}/a_{Me} = K_{MeC}p^\circ_{Me}/p_{Me} \text{ или } p_C = K_{MeC}p^\circ_C p^\circ_{Me}/p_{Me} = A/p_{Me}, \qquad (2.3)$$

где A — новая константа.

Отсюда для p_{C_2}, p_{C_3}, p_{C_4} и p_{C_5} получим:

$$p_{C_2} = A^2/K'_{C_2}p^2_{Me}; \quad p_{C_3} = A^3/K'_{C_3}p^3_{Me}; \quad p_{C_4} = A^4/K'_{C_4}p^4_{Me} \text{ и } p_{C_5} = A^5/K'_{C_5}p^5_{Me}.$$

Соответственно для p_{Me_2} и p_{Me_3} $p_{Me_2} = p^2_{Me}/K'_{Me_2}$; $p_{Me_3} = p^3_{Me}/K'_{Me_3}$.

Подставляя в уравнение (2.2), получим

$$\Sigma p_{MeC} = p_{Me} + p^2_{Me}/K'_{Me_2} + p^3_{Me}/K'_{Me_3} + A/p_{Me} + A^2/K'_{C_2}p^2_{Me} + A^3/K'_{C_3}p^3_{Me} + A^4/K'_{C_4}p^4_{Me} + A^5/K'_{C_5}p^5_{Me}. \qquad (2.4)$$

Компоненты C_4 и C_5 при давлениях газовой фазы ниже точки кипения графита содержатся в насыщенном паре в малых количествах и при активностях углерода <1 их давления убывают пропорционально активностям в четвертой и пятой степени, соответственно, поэтому присутствие этих компонентов в газовой фазе, как правило, можно не учитывать.

В большом числе случаев можно пренебрегать и наличием полимеров элемента *Me*. Тогда уравнение (2.4) существенно упрощается. Для установления конгруэнтности необходимо провести анализ уравнения (2.4) на наличие экстремума, т. е. определить первую производную по парциальному давлению компонента *Me* и приравнять ее нулю

$$\frac{\partial \Sigma p_{MeC}}{\partial p_{Me}} = 1 + 2p_{Me}/K'_{Me_2} + 3p^2_{Me}/K'_{Me_3} - A/p^2_{Me} - 2A^2/K'_{C_2}p^3_{Me} - 3A^3/K'_{C_3}p^4_{Me} - 4A^4/K'_{C_4}p^5_{Me} - 5A^5/K'_{C_5}p^6_{Me}. \qquad (2.5)$$

Если умножить все члены уравнения (2.5) на p_{Me} и снова выразить через давления компонентов газовой фазы, то получим

$$p_{Me} + 2p_{Me_2} + 3p_{Me_3} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5}. \qquad (2.6)$$

Уравнение (2.6) соответствует равновесному конгруэнтному переходу карбида *Me*C из конденсированного состояния в газообразное, поскольку левая его часть Σp_{Me} равна суммарному давлению компонента *Me*, приведенному к одноатомному газу, а правая часть — суммарному давлению углерода Σp_C, приведенному к одноатомному газу углерода, соответственно, т. е.

$$\Sigma p_{Me} = \Sigma p_C. \qquad (2.7)$$

Уравнения (2.5)—(2.7), таким образом, характеризуют конгруэнтный переход стехиометрического карбида *Me*C из конденсированного состояния в газообразное. Определим знак второй производной от суммарного давления:

$$\frac{\partial^2 (\Sigma p_{MeC})}{\partial p^2_{Me}} = 2/K'_{Me_2} + 6p_{Me}/K'_{Me_3} + 2A/p^3_{Me} + 6A^2/K'_{C_2}p^4_{Me} + 12A^3/K'_{C_3}p^5_{Me} + 20A^4/K'_{C_4}p^6_{Me} + 30A^5/K'_{C_3}p^7_{Me}.$$

Очевидно, что вторая производная положительна, а это означает, что при конгруэнтном переходе имеет место минимум суммарного давления газовой фазы над карбидом. Однако это не означает еще реальности конгруэнтного перехода во всех случаях. Необходимо по уравнению (2.5), которое перепишем в следующем виде

$$3p^8_{Me}/K'_{Me_3} + 2p^7_{Me}/K'_{Me_2} + p^6_{Me} = 5A^5/K'_{C_5} + 4A^4 p_{Me}/K'_{C_4} + $$
$$+ 3A^3 p^2_{Me}/K'_{C_3} + 2A^2 p^3_{Me}/K'_{C_2} + Ap^4_{Me}, \qquad (2.8)$$

вычислить парциальное давление p_{Me} и по уравнению (2.3) вычислить парциальное давление p_C. Если эти давления (p_{Me}, p_C) ниже давлений насыщенных паров элемента (p^0_{Me}) и углерода (p^0_C), то реализуется конгруэнтный переход стехиометрического карбида MeC из конденсированного состояния в газообразное при заданной температуре.

Если одно из этих давлений в результате такого расчета выше давления насыщенного пара, то диссоциация карбида протекает с образованием новой конденсированной фазы Me или C и газовую фазу необходимо рассчитывать по равновесию над конденсированными фазами Me — MeC или MeC — C. Расчет диссоциации по уравнениям (2.4) — (2.8) применим для химических соединений типа карбидов, силицидов, интерметаллических соединений и им подобных химических соединений без областей гомогенности. Однако, как отмечалось выше, эти классы соединений имеют, как правило, области гомогенности существенной протяженности по концентрациям и их состав можно выразить формулой MeC_y. Для монокарбидов, например, область гомогенности, как правило, простирается для y от 0,5—0,6 до 1. Изменение энергии Гиббса таких карбидов обычно записывают как для стехиометрических соединений, изменение энергии Гиббса образования карбида из компонентов в стандартных состояниях во всей области гомогенности принимают постоянным. Если в системе Me—C только один карбид MeC и растворимость углерода в твердом компоненте Me невелика, то для двухфазной системы Me—MeC $a_{Me} = 1$, а активность углерода $a_C = K_{MeC}$, для двухфазного равновесия MeC — C, $a_C = 1$ и $a_{Me} = K_{MeC}$.

В области гомогенности активности компонентов изменяются в противоположных направлениях: a_{Me} от 1 до K_{MeC}, а a_C от K_{MeC} до 1. Типичными примерами таких систем являются: Ti—C; Zr—C; Hf—C. При температурах выше точки плавления металлов активность металла на левой стороне карбида рассчитывают по линии ликвидуса при заданной температуре, с соответствующей корректировкой для активности углерода по константе образования, т. е. $a_C = K_{MeC}/a^*_{Me}$, где a^*_{Me} — активность металла в жидком растворе на линии ликвидуса. Составы паровой фазы на двухфазных границах рассчитываются с использованием соответствующих констант. В области гомогенности закономерность изменения активности компонентов в значительном числе случаев можно описать уравнениями вида [34]

$$\lg a_{Me} = B' - cy^2; \ \lg a_C = cy^2 - D'; \qquad (2.9)$$
$$\lg p_{Me} = B - cy^2; \ \lg p_C = cy^2 - D, \qquad (2.10)$$

где y — равен молярному отношению C/Me. Взаимосвязь между коэффициентами B' и D' следующая $\lg a_C a_{Me} = \lg K_{MeC} = B' - D'$ и, соответственно, между коэффициентами B и D $\lg p_{Me} p_C = \lg A = \lg K_{MeC} p^0_{Me} p^0_C = B - D$. Если известно, что при y_0 $a_{Me} = 1$, то из уравнения (2.9) получим

$$B' = cy_0^2; \ B = \lg p^0_{Me} + cy_0^2;$$
$$\lg a_{Me} = -c(y^2 - y_0^2); \ \lg p_{Me} = \lg p^0_{Me} - c(y^2 - y_0^2). \qquad (2.11)$$

Для компоненты C на другой границе, в равновесии MeC с углеродом $a_C = 1$ при y^*, тогда

$$\lg a_C = -c(y^{*2} - y^2); \ \lg p_C = \bar{c}(y^2 - y^{*2}) + \lg p^0_C \qquad (2.12)$$

и коэффициент $D = \lg p^0_C - cy^{*2}$.

Уравнения вида (2.9), (2.10) могут быть использованы для различных химических соединений с областями гомогенности при условии известных активностей компонентов на границах областей гомогенности. При наличии областей гомогенности кинетика перехода компонентов в открытых системах определяется балансом скорости испарения. Скорости испарения связаны с парциальными давлениями компонентов известным уравнением Лангмюра:

$$w_A = \alpha p_A \sqrt{1/(M_A T)}. \qquad (2.13)$$

В простейшем случае для химического соединения AB_y, для которого область гомогенности определяется составами от y_0 до y_k, а газовая фаза содержит лишь атомы A и B, уравнение баланса по потокам с открытой поверхности получим

$$y w_A = w_B. \qquad (2.14)$$

Учитывая $w_B = \alpha p_B \sqrt{1/(M_B T)}$, после подстановки в уравнение (2.14) получим:

$$y w_A / w_B = (p_A/p_B)\,(M_B/M_A)^{1/2}. \qquad (2.15)$$

Сомножитель $(M_B/M_A)^{1/2}$ вносит тем больше изменения в балансовое уравнение, чем больше отношение масс компонентов A и B. Из уравнений (2.13) и (2.15) видно, что чем больше различаются массы компонентов, тем больше понижается скорость испарения тяжелого компонента и, следовательно, при существенных различиях масс газообразных компонентов конгруэнтно испаряющийся состав в области гомогенности химического соединения AB_y смещается в сторону обогащения компонентом, имеющим большую массу. Абсолютное изменение конгруэнтного состава химического соединения при переходе от равновесного испарения (условия элемента Кнудсена) к испарению с открытой поверхности в вакууме зависит не только от соотношения масс компонентов, а в большей мере от интенсивности изменения активностей и парциальных давлений компонентов в области гомогенности химического соединения, определяемой коэффициентом c в уравнениях (2.9) — (2.12). Чем больше коэффициенты c в этих уравнениях, тем меньше изменения состава при переходе от испарения в равновесных условиях к испарению с открытой поверхности в вакуум.

Для химических соединений без областей гомогенности указанный эффект молярного смещения не имеет места, если изменение энергии Гиббса при образовании химического соединения на 1 моль тяжелого компонента превышает величину $1/2RT\ln(M_B/M_A)$ [35]. Эффект молярного смещения при конгруэнтном испарении химических соединений мал при больших значениях коэффициента c в уравнениях (2.9) — (2.12). Эффект молярного смещения пропорционален температуре, поэтому с повышением температуры смещение увеличивается.

Для карбидных систем равновесная с графитом газовая фаза не является моноатомной и состоит из атомов C и молекул C_2, C_3, C_4 и C_5. Концентрация молекул C_4 и C_5 при давлениях до 1 атм существенно меньше, чем C_3 и C_2, поэтому в большом числе случаев молекулы C_4 и C_5 можно не учитывать.

Балансовые уравнения при испарении карбидов в равновесных условиях и с открытой поверхности для карбида MeC_y имеют вид:

$$y p_{Me} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} = \Sigma p_C; \qquad (2.16)$$
$$y w_{Me} = w_C + 2w_{C_2} + 3w_{C_3}. \qquad (2.17)$$

Учитывая зависимость скоростей испарения от парциальных давлений и молекулярных масс компонентов, получим

$$yp_{Me} = (A_{Me}/12)^{1/2}[p_C + \sqrt{2}p_{C_2} + \sqrt{3}p_{C_3}]; \quad (2.18)$$

$$yp_{Me} = (A_{Me}/12)^{1/2}p_C\left[1 + \frac{\sqrt{2}}{K_{C_2}}p_C + \frac{\sqrt{3}}{K_{C_3}}p_C^2\right]. \quad (2.19)$$

Глава 3

СИСТЕМЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕРОДОМ

1. ГАЗОВАЯ ФАЗА УГЛЕРОДА

При сублимации углерода газовая фаза в условиях повышенных температур наряду с атомарными частицами содержит молекулы C_2 и C_3, а в условиях высоких температур, кроме того, C_4 и C_5. В работе [28] приведены таблицы давления насыщенного пара атомарного углерода p^0_C и констант атомизации двух-, трех-, четырех- и пятиатомных молекул углерода. Расчетные давления этих компонентов углерода и константы атомизации приведены в табл. 3.1, в которой приведены также суммарные давления насыщенного пара углерода — $\Sigma p^0_{C_x}$, суммарные давления, приведенные к одноатомному газу — Σp^0_C и средние числа атомов n в молекулах насыщенного пара. Степень ассоциации атомов углерода в газовой фазе над твердым графитом увеличивается от 1 при 298—900 К до 3,106 при температуре плавления графита (4130 К) [28]. Это явление обусловлено тем, что теплота сублимации частиц углерода с ростом числа атомов увеличивается, а следовательно, с повышением температуры в насыщенном паре над графитом растет и доля многоатомных частиц.

В табл. 3.2 приведены уравнения для расчетов указанных параметров в насыщенном паре углерода. Углерод со щелочными металлами образует карбиды: с литием Li_2C_2 [5—7, 9, 13, 19, 27], с натрием Na_2C_2 [5—7, 9, 10, 13, 27], с калием KC_4 [15, 27]; фазы вида MeC_n: NaC_{24} и NaC_{64} [5,6], KC_n при n=4, 8, 16...60 [5, 27], RbC_n при n=4, 8, 16...60 [5, 6, 27] и CsC_n при n=8, 24, 36, 48, 60 [5, 6, 27] и растворы углерода в жидких металлах [27]. Сведения о термодинамических характеристиках для указанных карбидов, фаз и растворов углерода в жидких щелочных металлах ограничены.

2. СИСТЕМА Li—C

Таблица термодинамических констант для карбида Li—C приведена в работе [19]. Карбид имеет фазовые переходы при 683, 713 и 832 К [27]. Растворимость углерода в жидком литии определяется из уравнения [27]:

$$\lg[C] = -970/T + 1{,}7, \quad (3.1)$$

где [C] — атомное содержание углерода, %; T — температура, равная 473—1273 К и в рассматриваемом интервале температур повышается от 0,45 до 8,67 ат % (14,1% C по массе). Тепловой эффект образования Li_2C_2 из компонентов в стандартных состояниях $\Delta H^0_{f,298K}$=—59,4 кДж/моль [27]. Для давления насыщенного пара лития в виде одноатомного газа по [28] получим:

$$\lg p^0_{Li} = -8303/T + 5{,}6627 \quad (298—453{,}69\ K);$$

$$\lg p^0_{Li} = -8020/T + 5{,}0395 \quad (453{,}69—1000\ K);$$

ТАБЛИЦА 3.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА

T, К	C	C_2		C_3		C_4		C_5		Σ		Σp^0_C
	$-\lg p^0_C$	$-\lg K'_{C_2}$	$-\lg p^0_{C_2}$	$-\lg K'_{C_3}$	$-\lg p^0_{C_3}$	$-\lg K'_{C_4}$	$-\lg p^0_{C_4}$	$-\lg K'_{C_5}$	$-\lg p^0_{C_5}$	$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	$-\lg \Sigma p^0_C$	$\Sigma p^0_{C_x}$
298,15	117,6033	99,4573	135,7493	217,1608	135,6491	301,2802	169,1330	416,5842	171,4323	117,6033	117,6033	1,000
300	116,8290	98,8064	134,8516	215,7454	134,7416	299,3002	168,0158	413,8480	170,2970	116,8290	116,829	1,000
400	85,6111	72,5817	98,6405	158,6803	98,1530	219,4728	122,9716	303,5627	124,4928	85,611	85,611	1,000
500	68,8570	56,8423	76,8717	124,3908	76,1802	171,5182	95,9098	237,3323	96,9527	66,8570	66,8570	1,000
600	54,3433	46,3418	62,3448	101,5003	61,5296	139,5156	77,8576	193,1485	78,5680	54,3433	54,3433	1,000
700	45,3996	38,8346	51,9649	85,1299	51,0689	116,6367	64,9617	161,5725	65,4255	45,3996	45,3996	1,000
800	38,6893	33,1986	44,1800	72,8384	43,2295	99,4649	55,2923	137,8815	55,5650	38,6893	38,6863	1,000
900	33,4693	28,8110	38,1276	63,2686	37,1393	86,1010	47,7762	119,4503	47,8962	33,4692	33,4690	1,000
1000	29,2932	25,2971	33,2893	55,6055	32,2741	75,4046	41,7682	104,7027	41,7633	29,2927	29,2918	1,002
1100	25,8768	22,4196	29,3340	49,3303	28,3001	66,6496	36,8576	92,6354	36,7486	25,8750	25,8714	1,008
1200	23,0303	20,0195	26,0411	44,0966	24,9943	59,3518	32,7694	82,5789	32,5726	23,0252	23,0201	1,012
1300	20,6226	17,9870	23,2582	39,6646	22,2032	53,1754	29,3150	74,0695	29,0435	20,6104	20,5878	1,053
1400	18,5595	16,2435	20,8755	35,8630	19,8155	47,8809	26,3571	66,0213	26,0213	18,5341	18,4891	1,109
1500	16,7723	14,7313	18,8133	32,5658	17,7511	43,2922	23,7970	60,4558	23,4057	16,7254	16,6474	1,197
1600	15,2093	13,4073	17,0113	29,6789	15,949	39,2772	21,5600	54,9261	21,1204	15,1309	15,0142	1,308
1700	13,8308	12,2382	15,4232	27,1298	14,3626	35,7349	19,5883	50,0475	19,1065	13,7104	13,5446	1,465
1800	12,6062	11,1984	14,0140	24,8625	12,9561	32,5868	17,8380	45,7116	17,3194	12,4342	12,2227	1,627
1900	11,5110	10,2675	12,7545	22,8326	11,7004	29,7707	16,2733	41,8327	15,7223	11,2796	11,0261	1,793
2000	10,5229	9,4293	11,6225	21,0045	10,5732	27,2368	14,8668	38,3422	14,2873	10,2299	9,9217	2,033
2100	9,6351	8,6705	10,5997	19,3495	9,5558	24,9450	13,5954	35,1847	12,9908	9,2715	8,9519	2,087
2200	8,8258	7,9804	9,6712	17,8439	8,6335	22,8622	12,4410	32,3148	11,8142	8,3943	8,0504	2,208
2300	8,0872	7,3501	8,8243	16,4685	7,7931	20,9612	11,3876	29,6948	10,7412	7,5883	7,2248	2,309
2400	7,4106	6,7720	8,0492	15,2069	7,0249	19,2193	10,4231	27,2996	9,7594	6,8479	6,4678	2,399
2500	6,7885	6,2400	7,337	14,0456	6,3199	17,6174	9,5366	25,0848	28,8577	6,1617	5,7700	2,464
2600	6,2146	5,7488	6,6804	12,9729	5,6709	16,1393	8,7181	23,0462	8,0268	5,5282	5,1250	2,525
2700	5,6836	5,2938	6,0734	11,9791	5,0717	14,7712	7,9632	21,1589	7,2591	4,9408	4,5300	2,575
2800	5,1908	4,8711	5,5105	11,0558	4,5166	13,5014	7,2618	19,4067	6,5473	4,3946	3,9765	2,619

Продолжение табл. 3.1

T, K	C	C₂		C₃		C₄		C₅		Σ		Σp°_C
	$-\lg p^\circ_C$	$-\lg K'_{C_2}$	$-\lg p^\circ_{C_2}$	$-\lg K'_{C_3}$	$-\lg p^\circ_{C_3}$	$-\lg K'_{C_4}$	$-\lg p^\circ_{C_4}$	$-\lg K'_{C_5}$	$-\lg p^\circ_{C_5}$	$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	$-\lg \Sigma p^\circ_C$	$\Sigma p^\circ_{C_x}$
2900	4,7323	4,4775	4,9871	10,1957	4,0012	12,3196	6,6096	17,7755	5,8860	3,8857	3,4612	2,656
3000	4,3047	4,1100	4,4994	9,3924	3,5217	11,2171	6,0017	16,2533	5,2702	3,4107	2,9804	2,690
3100	3,9051	3,7661	4,0441	8,6406	3,0747	10,1860	5,4344	14,8294	4,6961	2,9664	2,5307	2,727
3200	3,5308	3,4437	3,6179	7,9355	2,6559	9,2198	4,9034	13,4946	4,1594	2,5496	2,1088	2,759
3300	3,1795	3,1407	3,2183	7,2728	2,2657	8,3125	4,4055	12,2408	3,6567	2,1580	1,7122	2,792
3400	2,8494	2,8554	2,8434	6,6487	1,8995	7,4588	3,9388	11,0608	3,1862	1,7900	1,339	2,825
3500	2,5385	2,5863	2,4907	6,0601	1,5554	6,6542	3,4998	9,9483	2,7442	1,4427	0,9866	2,858
3600	2,2454	2,3322	2,1586	5,5040	1,2322	5,8945	3,0871	8,9877	2,3293	1,1151	0,6536	2,894
3700	1,9686	2,0917	1,8455	4,9778	0,9280	5,1762	2,6982	7,9039	1,9391	0,8053	0,3383	2,931
3800	1,7070	1,8638	1,5502	4,4791	0,6419	4,4958	2,3322	6,9624	1,5726	0,5124	0,0397	2,970
3900	1,4954	1,6475	1,2713	4,0058	0,3724	3,8505	1,9871	6,0692	1,2278	0,2351	−0,2434	3,010
4000	1,2247	1,4420	1,0074	3,5561	0,1180	3,2376	1,6612	5,2207	0,9028	−0,0281	−0,5126	3,051
4100	1,0023	1,2465	0,7581	3,1283	−0,1214	2,6547	1,3545	4,4136	0,5979	−0,2772	−0,7675	3,092
4130	0,9375	1,1897	0,6853	3,0040	−0,1915	2,4854	1,2646	4,1719	0,5084	−0,3504	−0,8426	3,106
4200	0,812	1,0602	0,5638	2,7208	−0,2848	2,0998	1,1482	3,6448	0,4152	−0,4486	−0,9388	3,092
4300	0,6396	0,8826	0,3966	2,3322	−0,4134	1,5708	0,9876	2,9118	0,2862	−0,5845	−1,0720	3,072
4400	0,4752	0,7130	0,2374	1,9612	−0,5356	1,0659	0,8349	2,2121	0,1639	−0,7095	−1,1955	3,062
4500	0,3182	0,5509	0,0855	1,6067	−0,6521	0,5835	0,6893	1,5434	0,0476	−0,8383	−1,3199	3,031
4600	0,1681	0,3958	−0,0596	1,2677	−0,7634	0,1222	0,5502	0,9037	−0,0632	−0,9573	−1,4359	3,010
4700	0,0245	0,2472	−0,1982	0,9431	−0,8696	−0,3194	0,4174	0,2913	−0,1688	−1,0714	−1,5469	2,989
4800	−0,1130	0,1048	−0,3308	0,6321	−0,9711	−0,7425	0,2905	−0,2957	−0,2693	−1,1823	−1,6536	2,960
4900	−0,2448	−0,0318	−0,4578	0,3338	−1,0682	−1,1483	0,1691	−0,8588	−0,3652	−1,2858	−1,7548	2,944
5000	−0,3712	−0,1630	−0,5794	0,0475	−1,1611	−1,5378	0,0530	−1,3994	−0,4566	−1,3871	−1,8539	2,930

ТАБЛИЦА 3.2

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ДАВЛЕНИЙ КОМПОНЕНТ НАСЫЩЕННОГО ПАРА УГЛЕРОДА И КОНСТАНТ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА

$\lg p^\circ_{C_x} = -A/T + B$ и $\lg K_{C_x} = -A/T + B$

Параметры	A	B	A	B
	T=298—1000 K		T=1000—2000 K	
$\lg p^\circ_C$	37515	8,221	37535	8,241
$\lg p^\circ_{C_2}$	43526	10,236	43334	10,044
$\lg p^\circ_{C_3}$	43914	11,640	43402	11,128
$\lg p^\circ_{C_4}$	54105	12,337	53803	12,035
$\lg p^\circ_{C_5}$	55084	13,321	54952	13,189
$\lg K'_{C_2}$	31504	6,206	31736	6,438
$\lg K'_{C_3}$	68630	13,024	69203	13,596
$\lg K'_{C_4}$	95953	20,549	96336	20,941
$\lg K'_{C_5}$	132490	27,786	132721	28,018
$\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	37515	8,222	38126	8,833
$\lg \Sigma p^\circ_C$	37515	8,223	38704	9,412

Продолжение табл. 3.2

A	B	A	B	A	B
T=2000—3000 K		T=3000—4130 K		T=4130—5000 K	
37327	8,138	36920	8,002	31063	6,584
42739	9,767	41820	9,441	30018	6,583
42309	10,581	40714	10,050	23014	5,764
53191	11,729	51940	11,309	28758	5,699
54103	12,764	52211	12,134	22905	5,038
31915	6,509	32020	6,543	32108	6,585
69672	13,833	70046	13,936	70175	13,988
96117	20,822	95740	20,699	95494	20,637
132533	27,925	132389	27,876	132410	27,882
40915	10,228	41239	10,336	24607	6,308
41758	10,939	41918	10,992	24004	6,655

$\lg p^\circ_{Li} = -7764/T + 4,7831$ (1000—1611 K);

$\lg p^\circ_{Li} = -7414/T + 4,5642$ (1611—2500 K). (3.2)

Однако литий в газовой фазе образует молекулы Li_2. Константы атомизации Li_2 можно определить по следующим формулам [28]:

$\lg K'_{Li_2} = -5466/T + 4,3643$ (298—1000 K);

$\lg K'_{Li_2} = -5599/T + 4,4972$ (1000—2500 K). (3.3)

Из уравнений (3.2) и (3.3) получим

$$\lg p^{\circ}_{Li_2} = -11\,140/T + 6{,}961 \quad (298-453{,}7\ К);$$
$$\lg p^{\circ}_{Li_2} = -10\,574/T + 5{,}7146 \quad (453{,}7-1000\ К);$$
$$\lg p^{\circ}_{Li_2} = -9930/T + 5{,}069 \quad (1000-1611\ К); \qquad (3.4)$$
$$\lg p^{\circ}_{Li_2} = -9230/T + 4{,}631 \quad (1611-2500\ К).$$

Для суммарного давления насыщенных паров лития получим:

$$\lg \Sigma p^{\circ}_{Li_x} = -8303/T + 5{,}6627 \quad (298-453{,}7\ К);$$
$$\lg \Sigma p^{\circ}_{Li_x} = -8026/T + 5{,}0506 \quad (453{,}7-1000\ К);$$
$$\lg \Sigma p^{\circ}_{Li_x} = -7899/T + 4{,}9237 \quad (1000-1600\ К); \qquad (3.5)$$
$$\lg \Sigma p^{\circ}_{Li_x} = -7582/T + 4{,}7059 \quad (1600-2500\ К).$$

Температура кипения лития 1611 К при содержании молекул Li_2 8%.

Для карбида лития Li_2C_2 изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях [19]:

$$\Delta G^{\circ}_T = -59\,693 + 11{,}97\,T \quad (298-453{,}7\ К);$$
$$\Delta G^{\circ}_T = -61\,095 + 15{,}06\,T \quad (453{,}7-1611\ К); \qquad (3.6)$$
$$\Delta G^{\circ}_T = -317\,122 + 174{,}77\,T \quad (1611-2000\ К).$$

Для реакции диссоциации $Li_2C_2 = 2\,C + 2Li_г$ получено:

$$\lg p_{Li} = -{}^1/_2 \lg K_{Li_2C_2} + \lg p^{\circ}_{Li} \quad (298-1611\ К);$$
$$\lg p_{Li} = -9862/T + 5{,}975 \quad (298-453{,}7\ К);$$
$$\lg p_{Li} = -9615/T + 5{,}431 \quad (453{,}7-1000\ К); \qquad (3.7)$$
$$\lg p_{Li} = -9359/T + 5{,}175 \quad (1000-1611\ К);$$
$$\lg p_{Li} = -9010/T + 4{,}958 \quad (1611-2500\ К).$$

Для интервала 1611—2000 К уравнение для $\lg p_{Li}$ над системой Li_2C_2 — C откорректировано с учетом p°_{Li} по данным [28]. Результаты расчета состава газовой фазы над Li_2C_2 приведены в табл. 3.3.

ТАБЛИЦА 3.3.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Li_2C_2—C

Параметры	Температура, К						
	298	453,7	500	1000	1611	1800	2000
$-\lg p_{Li}$	27,102	15,762	13,799	4,184	0,634	0,0475	—0,453
$-\lg K'_{Li_2}$	13,969	7,684	6,568	1,102	—1,022	—1,387	—1,698
$-\lg p_{Li_2}$	40,235	23,840	21,030	7,266	2,290	1,482	0,792
$-\lg \Sigma p$	27,102	15,762	13,799	4,184	0,625	0,032	—0,477
Li_2, %	—	—	—	0,08	2,16	3,55	5,38
$-\lg p^{\circ}_{Li}$	22,186	12,639	10,985	2,981	0,037	—0,456	—0,871
$-\lg a_{Li}$	4,916	3,123	2,814	1,203	0,597	0,504	0,418
$-\lg K_{Li_2C_2}$	9,832	6,246	5,628	2,406	1,194	0,095	—0,906
$-\Delta G^{\circ}_{T\,Li_2C_2}$	56 125	54 255	53 877	46 065	36 828	3274	—34 693
$-\Delta G_{T\,Li_2C_2}$ [19]	56 125	54 261	53 714	44 832	36 828	5996	—31 154

Для суммарного давления паров лития над Li_2C_2 при температурах >1000 К получим:

$$\lg \Sigma p_{Li_x} = -9384/T + 5{,}200 \quad (1000-1611\ К);$$
$$\lg \Sigma p_{Li_x} = -9128/T + 5{,}041 \quad (1611-2000\ К). \qquad (3.7)$$

Температура кипения системы по уравнению (3.7) равна 1811 К, т. е. при равновесии с углеродом повышается на 200 К. Углерод растворяется в жидком литии. Согласно диаграмме состояния системы Li—C (рис. 3.1) при 1273 К 20 (ат.) % [C] [27]. Учитывая, что расплав равновесен с карбидом Li_2C_2 и константа для расплава $K_{Li_2C_2} = (a_C \cdot a_{Li})^2$, для 1273 К $\lg K_{Li_2C_2} = -1{,}720$. Тогда $\lg a_C a_{Li} = -0{,}860$, или $a_C a_{Li} = 0{,}138$. Если принять, что раствор Li—C является идеальным, то для концентрации углерода получим 16,5 (ат.) % [C], что близко к данным диаграммы состояния

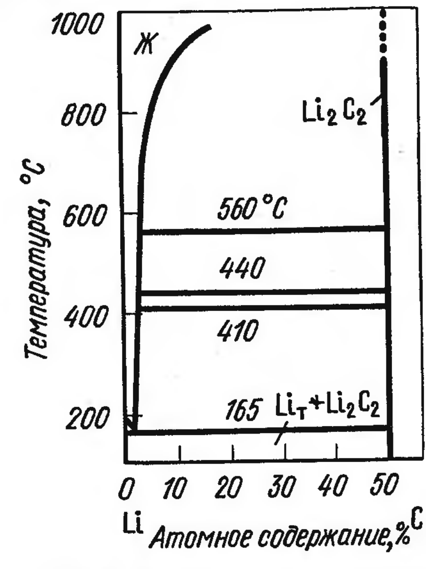


Рис. 3.1. Диаграмма состояния Li—C [27]

системы Li—C. Отсюда, следует, что уравнение для растворов углерода в литии, по реакции $1/2Li_2C_2 = Li_ж + [C]$; $\Delta G^{\circ}_T = 18560 + 5{,}75\ T$; $\lg N_C = -970/T - 0{,}30$ существенно расходится с диаграммой состояния Li—C (см. рис. 3.1). В работах [6] и [27] неправильно показана ось абцисс для [%C] по массе.

3. СИСТЕМА Na—C

Натрий подобно литию образует карбид Na_2C_2. Изменение энергии Гиббса образования этого карбида из компонентов в стандартных состояниях по [27]

$$\Delta G^{\circ}_T = -40417 + 43{,}35\ T \ (298-371\ К);\ \lg (a_{Na} a_C)^2 = -2111/T + 2{,}264;$$
$$\Delta G^{\circ}_T = -41727 + 46{,}90T \ (371-1113К);\ \lg (a_{Na} a_C)^2 = -2179/T + 2{,}450. \qquad (3.8)$$

Эиергия Гиббса равна нулю при 890 К. Следовательио, карбид Na_2C_2 может существовать лишь при температурах иижe указаииой. Возможио образование NaC_{24} [27]. Растворимость углерода в натрии по данным [36] составляет:

$$\lg[\mathrm{C}] = -2440/T + 0{,}02 \ (848-973\ K); \tag{3.9}$$

или по даииым [40]

$$\lg[\mathrm{C}] = -5466/T + 3{,}5 \ (873-1223\ K),$$

где [C] — атомное содержание углерода, %.

Учитывая, что пределы температуры, при которых изучалась растворимость углерода в иатрии по данным [36], близки к интервалу стабильности карбида Na_2C_2 в указанной работе изучали равновесие Na_2C_2—$Na_ж$, в то время как в работе [37] исследовалось равновесие C—$Na_ж$. Если принять это предположение, то для энергии Гиббса образования Na_2C_2 из компонентов получим $\Delta G^\circ_{T,Na_2C_2} = -115\,955 + 133{,}30\,T$. $\Delta G^\circ_{T,Na_2C_2} = 0$ при 870 К удовлетворительио согласуется с уравнением (3.8) для энергии Гиббса. Однако наклон кривой слишком велик.

Если приият, что уравнеиие (3.9) применимо для равиовесия Na_2C_2—$Na_ж$ в иитервале температур стабильности карбида Na_2C_2, то, учитывая эиергию Гиббса образования Na_2C_2, для равновесия C—$Na_ж$ получим:

$$\mathrm{C} = [\mathrm{C}]\,\% \ (\text{ат.});\ \lg[\mathrm{C}] = -3530/T + 1{,}246 \ (890-1163\ K). \tag{3.10}$$

Изменеиие энергии Гиббса для реакции:

$$\mathrm{C} = [\mathrm{C}]\,\% \ (\text{ат.});\ \Delta G^\circ_T = 67\,585 + 23{,}86\,T \ (890-1159\ K).$$

Для давления иасыщеииого пара иатрия и коистаиты диссоциации молекул Na_2 по даииым [28] имеем

T, К	298—371	371—1000	1000—1200	1200—2000
$\lg p^\circ_{Na}$	$-5601/T+5{,}298$	$-5337/T+4{,}586$	$-5114/T+4{,}363$	$-4878/T+4{,}166$
$\lg K'_{Na_2}$	$-3805/T+4{,}058$	$-3844/T+4{,}163$	$-3911/T+4{,}230$	$-4007/T+4{,}310$
$\lg p^\circ_{Na_2}$	$-7397/T+6{,}538$	$-6830/T+5{,}009$	$-6317/T+4{,}496$	$-5749/T+4{,}022$
$\lg \Sigma p^\circ_{Na_x}$	$-7397/T+6{,}538$	$-5358/T+4{,}643$	$-5227/T+4{,}512$	$-5019/T+4{,}339$

Температура кипения натрия согласио этим даииым составляет 1159 К. Содержание молекул Na_2 в иасыщенном паре при температуре кипения достигает 11%. Активность натрия в парах в условиях равновесия Na_2C_2—$Na_г$ с учетом константы диссоциации Na_2C_2

$$\lg a_{Na} = -1056/T + 1{,}132 \ (298-371\ K); \tag{3.11}$$
$$\lg a_{Na} = -1090/T + 1{,}225 \ (371-890\ K).$$

Для давлений p_{Na} и Σp_{Na_x} получим

T, К	298—371	371—890
$\lg p_{Na}$	$-6657/T+6{,}430$	$-6427/T+5{,}811$
$\lg \Sigma p_{Na_x}$	$-6657/T+6{,}430$	$-6448/T+5{,}868$

Коицентрация молекул Na_2 в паре при 890 К составит ~7% при общем давлеиии газовой фазы 0,042 атм.

4. СИСТЕМА K—C

В системе K—C установлено образование ряда фаз внедрения: KC_4, KC_8, KC_{16}, KC_{24}, KC_{48} и KC_{60} [27]. Тепловой эффект образовании фазы KC_4 $\Delta H^\circ_{298} = -16318$ Дж/моль. Для давлений компонентов насыщенного пара калия по даииым [28]:

T, К	298—336,86	336,86—1000	1000—1100	1100—1500
$\lg p^\circ_K$	$-4640/T+4{,}963$	$-4394/T+4{,}230$	$-4148/T+3{,}985$	$-4001/T+3{,}851$
$\lg K'_{K_2}$	$-2697/T+3{,}730$	$-2727/T+3{,}818$	$-2812/T+3{,}903$	$-2891/T+3{,}975$
$\lg p^\circ_{K_2}$	$-6583/T+6{,}196$	$-6061/T+4{,}642$	$-5484/T+4{,}067$	$-5111/T+3{,}727$
$\lg \Sigma p^\circ_{K\,x}$	$-4640/T+4{,}963$	$-4406/T+4{,}265$	$-4228/T+4{,}088$	$-4104/T+3{,}975$

Температура кипения калия 1034 К при содержании в паре молекул K_2 = 5,8%. Используя приближенное уравнеиие [38]; получим:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - 4{,}5 \cdot 10^{-5} \Delta H^\circ_{298} T \tag{3.12}$$

для эиергии Гиббса образования KC_4 из компонентов в стандартных состояиих получим:

$$\Delta G^\circ_T = -16318 + 0{,}73T \ (298-336{,}86\ K) \tag{3.13}$$
$$\Delta G^\circ_T = -18653 + 7{,}68T \ (336{,}86-1034\ K). \tag{3.14}$$

Для активности калия из уравнения (3.14) получим:

$$\lg a_K = -852/T + 0{,}038 \ (298-336{,}86\ \text{K});$$
$$\lg a_K = -974/T + 0{,}401 \ (336{,}86-1034\ \text{K}). \tag{3.15}$$

Если принять уравнения (3.15) для температур >1034 К, то точка кипения KC_4 оценивается при температуре 1170 К. Образование слоистых структур KC_n при $n = 8 \div 60$, по-видимому, стабилизирует устойчивость калия в углероде. Для грубой оценки принимаем, что структуры вида KC_n представляют собой совершенные растворы $KC_4-(n-4)\,C$, в которых моляриая концентрация $N_{KC_4} = 1/(n-3)$.

Карбиды	KC_4	KC_8	KC_{16}	KC_{24}	KC_{48}	KC_{60}
N_{KC_4}	1,0	0,2	0,077	0,048	0,022	0,0175
$T_{кип}$, К	1170	1362	1585	1698	1914	1993

Для давления паров калия в соответствии с этим представлением получим:

$$\lg p_K = \lg p_{K,KC_4} + \lg N_{KC_4};$$
$$\lg p_K = -4975/T + 4{,}252 + \lg N_{KC_4}. \tag{3.16}$$

Результаты расчета температур кипеиия калия, растворенного в углероде в виде указаниых комплексов, по этому уравиеиию, приведеные выше, свидетельствуют о том, что калий, по-видимому, может оставаться в углероде вплоть до высоких температур. Очевидно, однако, что приията в расчетах модель ие является бесспорной. В пользу ее свидетельствует лишь то, что щелочные металлы удерживаются в углероде и при повышенных температурах в существенных количествах.

5. СИСТЕМА Rb—C

В системах Rb—C и Cs—C подобно системе K—C образуются комплексы углеродиых фаз — MeC_n при n, равном (4)*, 8, 16, 24, 48 и 60. Сведения о термодинамических характеристиках этих фаз отсутствуют. Учитывая, что эиергия Гиббса образоваиия фазы RbC_4 должна быть меньше, чем KC_4, принимаем для грубой оцеики $\Delta H^\circ_{298} = -12$ кДж/моль и уравнеиие (3.12) для энергии Гиббса прн образоваиии RbC_4 из компонеитов в стаидартных состояниях получим

* Только для рубидия.

$$\Delta G_T^\circ = -12000+0{,}54T\ (298-312\ K);$$
$$\Delta G_T^\circ = -14200+7{,}57T (\geqslant 312\ K). \quad (3.17)$$

Дли активности рубидия в RbC_4 с углеродом получим:

$$\lg a_{Rb} = -627/T+0{,}028\ (298-312\ K);$$
$$\lg a_{Rb} = -742/T+0{,}395\ (\geqslant 312\ K). \quad (3.18)$$

Давления насыщенного пара рубидия по даниым [28] определяются выражениями:

T, К	298—312	312—961	961—1500
$\lg p^\circ_{Rb}$	$-4222/T+4{,}857$	$-3993/T+4{,}125$	$-3630/T+3{,}746$
$\lg K'_{Rb_2}$	$-2530/T+3{,}643$	$-2559/T+3{,}734$	$-2735/T+3{,}917$
$\lg p^\circ_{Rb_2}$	$-5914/T+6{,}061$	$-5427/T+4{,}516$	$-4525/T+3{,}575$
$\lg \Sigma p^\circ_{Rb_x}$	$-4222/T+4{,}857$	$-4008/T+4{,}1705$	$-3729/T+3{,}881$

Для парциальных давлений рубидия иад соедииениями рубидия с углеродом получим уравнение

$$\lg p_{Rb} = \lg p^\circ_{Rb} + \lg a_{Rb} + \lg N_{RbC_4}, \quad (3.19)$$

и, учитывая уравнения (3.18)—(3.19), получим

	298—312 К	312—961 К	961—1500 К	T, К при p_{Rb} = 1 атм
RbC_4; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+4{,}885$	$-4735/T+4{,}520$	$-4372/T+4{,}141$	1056
RbC_8; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+4{,}584$	$-4735/T+4{,}219$	$-4372/T+3{,}840$	1138
RbC_{16}; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+3{,}771$	$-4735/T+3{,}406$	$-4372/T+3{,}027$	1444
RbC_{24}; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+3{,}563$	$-4735/T+3{,}198$	$-4372/T+2{,}819$	1550
RbC_{48}; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+3{,}232$	$-4735/T+2{,}867$	$-4372/T+2{,}488$	1757
RbC_{60}; $\lg p_{Rb}$	$-4849/T+3{,}129$	$-4735/T+2{,}764$	$-4372/T+2{,}385$	1833

Концентрация Rb_2 в газовой фазе прн указанных температурах кипения составит:

	RbC_4	RbC_8	RbC_{16}	RbC_{24}	RbC_{48}	RbC_{60}
Rb_2, %	4,5	3,0	0,9	0,7	0,4	0,38

6. СИСТЕМА Cs—C

В системе Cs—C установлены фазы CsC_n при n, равном 8, 24, 36, 48, 60 [6, 7, 27]. Растворимость углерода в цезии [27] определяется по формуле:

$$\lg [C] = -1240/T+0{,}13\ (603-923\ K). \quad (3.20)$$

Из уравнения (3.20) следует, что растворимость углерода в цезии мала. Энергию Гиббса для процесса растворения углерода в цезии относительно мольной доли углерода получим:

$$C = [C];\ \Delta G_T^\circ = 23740+35{,}80T\ \text{Дж/моль}\ (603-923\ \text{K}). \quad (3.21)$$

Для насыщенного пара цезия по данным [28] получим:

T, К	298—301,6	301,6—800	800—1000	1000—1500
$\lg p^\circ_{Cs}$	$-3994/T+4{,}709$	$-3788/T+4{,}026$	$-3587/T+3{,}774$	$-3410/T+3{,}597$
$\lg K'_{Cs_2}$	$-2261/T+3{,}415$	$-2303/T+3{,}554$	$-2372/T+3{,}640$	$-2490/T+3{,}759$
$\lg p^\circ_{Cs_2}$	$-5727/T+6{,}003$	$-5273/T+4{,}498$	$-4802/T+3{,}908$	$-4330/T+3{,}435$
$\lg p^\circ_{Cs_x}$	$-3994/T+4{,}709$	$-3797/T+4{,}054$	$-3655/T+3{,}877$	$-3508/T+3{,}730$

Температура кипения цезия 942,8 К при содержании в насыщенном паре молекул Cs_2, равном 6,5%. Для упорядоченных фаз CsC_8—CsC_{60} принимаем:

$$\lg p_{Cs} = \lg p^\circ_{Cs} + \lg N_{CsC_8}. \quad (3.22)$$

T, К	298—301,6	301,6—800
CsC_{16}; $\lg p_{Cs}$	$-3994/T+3{,}755$	$-3788/T+3{,}029$
CsC_{24}; $\lg p_{Cs}$	$-3994/T+3{,}479$	$-3788/T+2{,}796$
CsC_{36}; $\lg p_{Cs}$	$-3994/T+3{,}247$	$-3788/T+2{,}564$
CsC_{48}; $\lg p_{Cs}$	$-3994/T+3{,}096$	$-3788/T+2{,}413$
CsC_{60}; $\lg p_{Cs}$	$-3994/T+2{,}985$	$-3788/T+2{,}302$

	800—1000 К	1000—1500 К	$T_{кип}$, К	Cs_2, %
CsC_{16}; $\lg p_{Cs}$	$-3587/T+2{,}777$	$-3410/T+2{,}600$	1311	1,4
CsC_{24}; $\lg p_{Cs}$	$-3587/T+2{,}544$	$-3410/T+2{,}367$	1440	0,9
CsC_{36}; $\lg p_{Cs}$	$-3587/T+2{,}312$	$-3410/T+2{,}135$	1597	0,6
CsC_{48}; $\lg p_{Cs}$	$-3587/T+2{,}161$	$-3410/T+1{,}984$	1719	0,5
CsC_{60}; $\lg p_{Cs}$	$-3587/T+2{,}050$	$-3410/T+1{,}873$	1820	0,4

Как следует из изложенного щелочные металлы по-разному взаимодействуют с углеродом. Литий и натрий образуют иестойкие карбиды, особенно для натрия. Карбид Na_2C_2 разлагается при 890 К. Калий, рубидий н цезий не образуют карбидов, а, внедрясь в решетку углерода, в определенном порядке замещают атомы углерода, образуя упорядоченные фазы вида MeC_n, где n изменяется в широких пределах от 4 или 8 до 60. Не исключена вероятность образования упорядоченных фаз с углеродом и для натрия. Р. П. Эллиот [6] указывает на образование соединения NaC_{64}. Не исключена вероятность образования и других упорядоченных фаз натрия с углеродом. Образование упорядоченных фаз щелочных металлов с углеродом понижает активность этих компонентов, растворенных в углероде. Выше приведена приближенная оценка парциальных давлений щелочных металлов в графите при условии, что эти растворы являются идеальными.

Глава 4
КАРБИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. СИСТЕМА Be—C

В системе Be—C установлено образование карбида Be_2C [5]. Измеиение энергии Гиббса при образовании карбида Be_2C по данным [26]

$$2Be_{тв} + C = Be_2C;\ \Delta G_T^\circ = -93303+13{,}81T\ (298-1560\ K);$$
$$2Be_{ж} + C = Be_2C;\ \Delta G_T^\circ = -116141+28{,}45T\ (1560-2373\ K). \quad (4.1)$$

Температура плавления карбида бериллия ~2673 К. Для давления насыщенного пара бериллия по данным [28] имеем:

$$\lg p^\circ_{Be} = -16889/T+6{,}499\ (298-1550\ K);$$
$$\lg p^\circ_{Be} = -15676/T+5{,}720\ (1550-2745\ K). \quad (4.2)$$

Давление пара бериллия над системой Be_2C—C из уравнений (4.1) и (4.2) получим

$$\lg p_{Be} = -19326/T + 6{,}860\ (298-1550\ K);$$
$$\lg p_{Be} = -18709/T + 6{,}463\ (1550-2673\ K). \quad (4.3)$$

Температура, при которой $p_{Be} = 1$ атм, по уравнению (4.3) равна 3017 К. В связи с тем, что для жидкого карбида бериллия наклон кривой $\lg p_{Be}$ от $1/T$ несколько меньше, учитывая изменение энтропии при плавлении по закону Дюлонга и Пти для давления пара над жидким карбидом бериллия получим:

$$\lg p_{Be} = -18055/T + 5{,}827 (\geqslant 2673\ K). \quad (4.4)$$

Температура, при которой $p_{Be} = 1$ атм, по уравнению (4.4) равна 3098 К. Давление насыщенных паров углерода, пересчитанное на одноатомное состояние согласно табл. 3.1, описывается уравнением:

$$\lg \Sigma p^{\circ}_{C} = -41918/T + 10{,}992\ (3000-4130\ K). \quad (4.5)$$

При 3017 и 3098 К по уравнению (4.5) получим $\lg \Sigma p^{\circ}_{C}$ равен —2,902 и —2,539. Отсюда следует, что испарение бериллия из карбида не имеет конгруэнтного характера, практически единственной составляющей газовой фазы над системой Be_2C—C являются пары бериллия.

Для изменения энергии Гиббса при образовании карбида бериллия из компонентов в стационарных состояниях Г. Шик [11] приводит таблицы термодинамических констант для интервала 298—3500 К. По таблицам [11] получим следующие уравнения:

$$2Be + C = Be_2C;\ \Delta G^{\circ}_{T} = -102885 + 19{,}20T\ (298-1556\ K);$$
$$2Be_{ж} + C = Be_2C;\ \Delta G^{\circ}_{T} = -150850 + 50{,}04T\ (1556-2400\ K); \quad (4.6)$$
$$2Be_{ж} + C = Be_2C_{ж};\ \Delta G^{\circ}_{T} = -76638 + 19{,}12T\ (2400-2768\ K);$$
$$2Be_{г} + C = Be_2C_{ж};\ \Delta G^{\circ}_{T} = -656214 + 228{,}53T\ (2768-3500\ K).$$

Для констант разложения Be_2C получим следующий ряд уравнений:

$$\lg a^2_{Be} a_C = -5374/T + 1{,}002\ (298-1556\ K);$$
$$\lg a^2_{Be} a_C = -7879/T + 2{,}614\ (1556-2400\ K); \quad (4.7)$$
$$\lg a^2_{Be} a_C = -4003/T + 0{,}999\ (2400-2768\ K);$$
$$\lg p^2_{Be} a_C = -34\,274/T + 11{,}936\ (2768-3500\ K).$$

Для насыщенного пара бериллия по данным [11] получим:

$$\lg p^{\circ}_{Be} = -17\,019/T + 6{,}521\ (298-1556\ K);$$
$$\lg p^{\circ}_{Be} = -15696/T + 5{,}671\ (1556-2768\ K). \quad (4.8)$$

Из уравнений (4.7) и (4.8) для давления пара бериллия над системой Be_2C—C получим:

$$\lg p_{Be} = -19\,706/T + 7{,}023\ (298-1556\ K);$$
$$\lg p_{Be} = -19\,635/T + 6{,}978\ (1556-2400\ K); \quad (4.9)$$
$$\lg p_{Be} = -17\,697/T + 6{,}170\ (2400-2768\ K);$$
$$\lg p_{Be} = -17\,137/T + 5{,}968\ (2768-3500\ K).$$

По данным [22]

$$\lg p_{Be} = -19\,720/T + 7{,}026\ (1430-1768\ K). \quad (4.10)$$

Сопоставление парциальных давлений по уравнениям (4.9) и (4.10) в интервале температур применимости уравнения (4.10) показывает абсолютную сходимость.

Температура разложения Be_2C по уравнению (4.9) равна 2871 К. Из сопоставления приведенных данных следует, что температура разложения Be_2C равна 2980±100 К.

2. СИСТЕМА Mg—C

В системе Mg—C установлено образование двух карбидов Mg_2C_3 и MgC_2. По данным [5] карбид MgC_2 диспропорционирует по реакции $2MgC_2 = Mg_2C_3 + C$ при 873 К, а карбид Mg_2C_3 разлагается с выделением паров магния при 933 К. Температура кипения жидкого магния по данным [28] составляет 1367 К, а по данным [39] 1363 К. Поскольку карбид магния Mg_2C_3 разлагается при температуре ниже точки кипения магния, можно предположить, что оба карбида существуют лишь в виде метастабильных фаз. Изменения энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях определены с большими погрешностями и являются положительными. По данным [15] можно получить следующие уравнения:

$$2Mg + 3C = Mg_2C_3;\ \Delta G^{\circ}_{T} = (75\,300 \pm 41\,800) \pm 0\,T\ (298-923\ K);$$
$$2Mg_{ж} + 3C = Mg_2C_3;\ \Delta G^{\circ}_{T} = (44\,660 \pm 41\,800)\ \pm 28{,}66\,T\ (923-T_{кип});$$
$$2Mg_{г} + 3C = Mg_2C_3;\ \Delta G^{\circ}_{T} = -(199\,770 \pm 418\,000) \pm 204{,}51\,T\ (> T_{кип}). \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.11) следует

$$\lg p_{Mg} = -5217/T + 5{,}341 \quad (4.12)$$

и давление пара магния равно 1 атм при 977 К, что совпадает с данными работы [5]. Если принять данные из уравнений (4.11), тогда можно рассчитать энергию Гиббса при образовании дикарбида магния. Для интервала температур 298—923 К, учитывая, что при 873 К ΔG°_{873} реакции диспропорционирования равно нулю, получим

$$Mg + 2C = MgC_2;\ \Delta G^{\circ}_{T} = 87\,860 - 57{,}51\,T. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) существенно отличается от приведенного в справочнике [15]: $\Delta G^{\circ}_{T} = (87\,860 \pm 41\,800) \pm 0\,T$.

Таким образом, значения термодинамических констант карбидов магния требуют уточнений. Однако заключение о метастабильности этих карбидов с большой степенью вероятности следует принять.

3. СИСТЕМА Ca—C

В системе Ca—C, как и в следующих за кальцием щелочноземельных металлах с углеродом, образуются дикарбиды. Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида кальция по данным [26]:

$$Ca_{ж} + 2C = CaC_2;\ \Delta G^{\circ}_{T} = -60\,250 - 26{,}28\,T\ (1112-1757\ K). \quad (4.14)$$

Для давления насыщенного пара кальция по данным [28]:

$$\lg p^{\circ}_{Ca} = -9130/T + 5{,}592\ (298-716\ K);$$
$$\lg p^{\circ}_{Ca} = -8949/T + 5{,}333\ (716-1115\ K);$$
$$\lg p^{\circ}_{Ca} = -8125/T + 4{,}596\ (1115-1768\ K); \quad (4.15)$$
$$\lg p^{\circ}_{Ca} = -7626/T + 4{,}312\ (1768-3300\ K).$$

Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида кальция из

компонентов в стандартных состояниях по таблицам справочника [15] получим:

$$\Delta G^\circ_T = -56\,275-25{,}86\,T \ (298-737\ \text{К});$$
$$\Delta G^\circ_T = -49\,664-34{,}73\,T \ (737-1123\ \text{К});$$
$$\Delta G^\circ_T = -59\,413-26{,}11\,T \ (1123-1763\ \text{К}); \qquad (4.16)$$
$$\Delta G^\circ_T = -209\,828+59{,}04\,T \ (1765-2573\ \text{К}).$$

Сопоставление уравнений (4.14) и (4.16) для интервала температуры жидкого кальция дает удовлетворительное согласие. Из уравнений (4.15) и (4.16) для давления пара кальция над системой CaC_2—C получим:

$$\lg p_{Ca} = -12\,069/T+4{,}241 \ (298-716\ \text{К});$$
$$\lg p_{Ca} = -11\,543/T+3{,}519 \ (716-1115\ \text{К});$$
$$\lg p_{Ca} = -11\,228/T+3{,}232 \ (1115-1768\ \text{К}); \qquad (4.17)$$
$$\lg p_{Ca} = -10\,959/T+3{,}084 \ (1768-3300\ \text{К}).$$

По данным [22]

$$\lg p_{Ca} = -10\,710/T+2{,}9 \ (1252-1960\ \text{К}). \qquad (4.18)$$

В интервале 1250—1960 К давления пара кальция над системой CaC_2—C вполне удовлетворительно совпадают. Давление пара кальция над системой CaC_2—C по уравнению (4.17) равно 1 атм при 3553 К. Температура кипения графита 3990 К, а температура при которой насыщенный пар графита, пересчитанный на одноатомный газ достигает 2 атм, что соответствует отношению $\Sigma\, p^\circ_C/p_{Me}=2$, характеризующему конгруэнтный переход карбида из конденсированного состояния в газообразное, равна 3920 К. Поскольку температура кипения дикарбида кальция существенно ниже необходимой для реализации конгруэнтного перехода, паровая фаза над дикарбидом кальция содержит в основном пары кальция.

4. СИСТЕМА Sr—C

Дикарбид SrC_2 по данным [9] плавится при $T>2200$ К. Теплота образования из компонентов в стандартных состояниях по данным [22] $\Delta H^\circ_{f,298} = -85\pm12$ кДж/моль. Учитывая температуры плавления и кипения стронция 1041 и 1650 К [42], соответственно, по данным таблиц [28] для насыщенного пара стронция получим:

$$\lg p^\circ_{Sr} = -8314/T+5{,}452 \ (298-828\ \text{К});$$
$$\lg p^\circ_{Sr} = -8020/T+5{,}097 \ (828-1041\ \text{К});$$
$$\lg p^\circ_{Sr} = -7353/T+4{,}456 \ (1041-1650\ \text{К}); \qquad (4.19)$$
$$\lg p^\circ_{Sr} = -6415/T+3{,}888 \ (1650-3400\ \text{К}).$$

Если принять для дикарбида стронция интерполированные значения $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta\Phi^\circ_T$, равные —75 кДж/моль и —12 Дж/моль · К), соответственно, то для константы $a_{Sr}a^2_C$ получим:

$$\lg a_{Sr}\,a^2_C = -3917/T-0{,}627 \ (1041-2400\ \text{К}). \qquad (4.20)$$

Принимая изменение энергии Гиббса при плавлении дикарбида стронция при 2400 К $\Delta G_{пл} = 60\,250-25{,}10\,T$ для жидкого дикарбида получим:

$$\lg a_{Sr}\,a^2_C = -770/T-1{,}938 \ (2400-3700\ \text{К}). \qquad (4.21)$$

Из уравнений (4.19)—(4.21) для давления пара стронция над системой SrC_2—C получим:

$$\lg p_{Sr} = -11\,270/T+3{,}829 \ (1041-1650\ \text{К});$$
$$\lg p_{Sr} = -10\,332/T+3{,}261 \ (1650-2400\ \text{К}); \qquad (4.22)$$
$$\lg p_{Sr} = -7185/T+1{,}950 \ (2400-3700\ \text{К}).$$

По данным [22]

$$\lg p_{Sr} = -11\,840/T+3{,}7 \ (1202-1507\ \text{К}). \qquad (4.23)$$

Очевидно, что уравнения (4.22) и (4.23) хорошо согласуются. Температура, при которой давление паров стронция равно 1 атм, по уравнению (4.22) составляет 3685 К. Давление паров углерода при этом меньше 1 атм. Испарение дикарбида стронция при этом происходит с преимущественным переходом стронция в газовую фазу. Результаты приведенного расчета являются приближенными, поскольку большая часть термодинамических констант интерполирована. Однако качественная картина поведения дикарбида стронция, по-видимому, правильна.

5. СИСТЕМА Ba—C

Дикарбид бария плавится в интервале 2050—2600 К и жидкий BaC_2 растворяет углерод [5]. Температура плавления бария составляет 1000 [28], 1002 К [39], температура кипения 2120 [28], 2171 К [39]. Для насыщения паров бария по данным [28] можно записать:

$$\lg p^\circ_{Ba} = -9167/T+5{,}010 \ (298-1000\ \text{К});$$
$$\lg p^\circ_{Ba} = -7869/T+3{,}712 \ (1000-2120\ \text{К}); \qquad (4.24)$$
$$\lg p^\circ_{Ba} = -7704/T+3{,}634 \ (2120-4000\ \text{К}).$$

Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида бария из компонентов в стандартных состояниях, по данным [26], составляет:

$$Ba_{ж}+2C=BaC_2;\ \Delta G^\circ_T = -89\,540+2{,}09\,T \ (1002-1473\ \text{К});$$
$$\lg a_{Ba}a^2_C = -4677/T+0{,}109. \qquad (4.25)$$

Для давления пара бария над системой BaC_2—C по уравнениям (4.24) и (4.25) получим:

$$\lg p_{Ba} = -12\,546/T+3{,}821 \ (1002-1473\ \text{К}). \qquad (4.26)$$

По данным [22] для системы BaC_2—C

$$\lg p_{Ba} = -12\,260/T+3{,}15 \ (1481-1681\ \text{К}). \qquad (4.27)$$

Уравнения (4.26) и (4.27) согласуются в пределах точности термодинамических констант карбида бария. Если уравнение (4.25) справедливо до температуры плавления дикарбида бария, то учитывая ΔG°_T испарении бария и $\Delta G_{пл}BaC_2$ при 2600 К по уравнению $\Delta G_{пл\,BaC_2} = 71\,800-27{,}61\,T$, для давления пара бария получим:

$$\lg p_{Ba} = -12\,381/T+3{,}743 \ (2120-2600\ \text{К});$$
$$\lg p_{Ba} = -8630/T+2{,}192 \ (2600-4000\ \text{К}). \qquad (4.28)$$

Температура, при которой давление паров бария равно 1 атм по уравнению (4.28), равна 3936 К. Учитывая давление $\Sigma\, p^\circ_C$ по уравнению (4.5) и соотношение $\Sigma\, p_C = 2\Sigma\, p_{Ba}$ при конгруэнтном испарении дикарбида бария получим, что оно соблюдается при 3916 К. При этом $p_{Ba}=0{,}97$ атм,

$\Sigma p_{\mathfrak{C}} = -1{,}94$ атм, $\Sigma p_{C_1} = 0{,}638$ атм и $\Sigma p = 1{,}608$ атм.

Таким образом, для дикарбида барии можно ожидать вероятность конгруэнтиого испареиия дикарбида лишь при температурах,превышающих точку кипения или вблизи от нее. Однако в связи с рядом допущений,прииятых в расчетах,выводы о характере испарения дикарбида бария требуют дальнейших уточнений.

Для системы Ra—C по аналогии свойств элементов этого ряда следует ожидать образоваиия дикарбида радия с тепловым эффектом —100 кДж/моль и положительиым значением измеиения приведениого термодииамического потеициала. Термическая диссоциация дикарбида радия как и других элементов этой группы, по-видимому, имеет инконгруэитный характер при всех температурах ииже точки кипения.

Глава 5

КАРБИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

В группу лантаиоидов включеи анализ их аналогов: скандия и иттрия. Лаитаноиды с углеродом образуют химические соедииения как в твердом, так и в газообразном состояниях. В табл. 5.1 отмечены плюсами химические соедииеиия лантаиоидов с углеродом по данным [4—8, 24, 27].

Как видно из табл. 5.1 в кондеисироваииом состоянии все лантаиоиды образуют полуторные и двойные карбиды, а в газообразном — молекулы двойных карбидов. Кроме того, для зиачительного числа лантаиоидов в литературе [4—8] имеются указаиии иа образование фаз карбидов Ln_3C, Ln_2C и LnC в коиденсированном и LaC_4 в газообразиом состоянии. В системе Sc—C дополнительно обиаружена фаза Sc_4C_3; в системе Y—C — фазы Y_5C_6 и $Y_{15}C_{19}$; в системе La—C — газообразные молекулы LaC и LaC_3 и в системе Ce—C — газообразиые молекулы CeC. О химических соедииениях прометия с углеродом даииые в литературе отсутствуют.

Термодииамические коистаиты для соедииений лаитаноидов с углеродом, как правило, определеиы лишь для двойных карбидов и газообразных соединений лантаноидов с углеродом. Для других карбидов лаитаноидов известны лишь параметры кристаллических решеток и температуры плавлеиия. Даиные о температурах плавлеиия карбидов лантаноидов приведены в табл. 5.2.

При этом плюсами отмечены карбиды, температуры плавления которых ие идентифицироваиы. Плавление карбидов лантаиоидов происходит в интервалах температур, которые определены с большими погрешностями.

ТАБЛИЦА 5.1.

СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С УГЛЕРОДОМ

Элементы	Ln_3C	Ln_2C	LnC	Ln_2C_3	LnC_2	LnC_2	LnC_4
	Конденсированные соединения					*Газообразные соединения*	
Sc*[1]	—	+	+	+	+	+	+
Y*[2]	+	+	+	+	+	+	+
La*[3]	—	—	—	+	+	+	+
Ce*[4]	—	—	+	+	+	+	+
Pr	—	—	+	+	+	+	+
Nd	—	—	—	+	+	+	+

Элементы	Ln_3C	Ln_2C	LnC	Ln_2C_3	LnC_2	LnC_2	LnC_4
Pm	*Нет*	даиных		(+)	(+)	(+)	?
Sm	+	—	—	+	+	+	—
Eu	+	—	—	—	+	+	—
Gd	+	+	—	+	+	+	—
Tb	+	+	—	+	+	+	—
Dy	+	—	—	+	+	+	+
Ho	+	+	—	+	+	+	+
Er	+	+	—	+	+	+	—
Tm	+	—	—	+	+	+	—
	+	—	—	+	+	+	—
	+	—	—	+	+	+	+

*[1] Кроме того, установлено образование: $Sc_4C_{3(T)}$ и $ScC_г$.
*[2] Образуются Y_5C_6 и $Y_{15}C_{19}$.
*[3] Образуются $LaC_{3(г)}$ и $LaC_г$.
*[4] Образуется $CeC_г$.

ТАБЛИЦА 5.2.

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КАРБИДОВ ЛАНТАНОИДОВ [4]

Элементы	Карбиды				
	Ln_3C	Ln_2C	LnC	Ln_2C_3	LnC_2
Sc	—	+	2173±50	—	(2500)
Y	1970—2370	+	2223±20	2070±50	2533±40
La	—	—	—	2293	2670±35
Ce	—	—	1970—2370	+	2688±120
Pr	—	—	+	+	2420—2800
Nd	—	—	—	1970—2370	2480
Pm	—	—	—	(+)	(2550)
Sm	1970—2370	—	—	1970—2370	2470
Eu	+	—	—	—	2370—2770
Gd	1970—2370	+	—	1970—2370	2470
Tb	1970—2370	+	—	1970—2370	2370—2770
Dy	1970—2370	—	—	1970—2370	2370—2770
Ho	1970—2370	+	—	1970—2370	2370—2770
Er	1970—2370	+	—	1970—2370	2370—2770
Tm	1970—2370	—	—	1970—2370	2370—2770
Yb	1970—2370	—	—	1970—2370	2573±50
Lu	1970—2370	—	—	1970—2370	2370—2770

В качестве примера иа рис. 5.1 приведеиа диаграмма состоиния системы Y—C [27]. Карбиды Y_3C и Y_2C иа этой диаграмме ие обиаружены. Карбид Y_2C_3 имеет ограниченный по температуре интервал стабильиости до ~ 1700 К. Однако в работе [42] получена диаграмма состояиия, приведенная на рис. 5.2. Различия между этими данными более чем существенные. Химическое соединение YC на даниой диаграмме ие обиаруживается. В областн, богатой иттрием, имеет место широкая область γ-фазы, включающая возможные химические соединения Y_3C и Y_2C. При температурах < 1918 К образуются ε- и δ-фазы с областью гомогеиности, которая включает по составу фазы Y_5C_6 и $Y_{15}C_{19}$ по левому краю области гомогеиности

и близка к составу Y_2C_3 по правому краю области гомогениости. Наиболее стабильным химическим соедииеиием являетси карбид YC_2 с температурой плавления 2688 К, который при $T > 1918$ К образует твердые растворы вплоть до составов с атомиым содержанием углерода с 25—30%. По другим системам лаитаиоидов с углеродом подробные диаграммы состояиия, как правило, отсутствуют.

В табл. 5.3 приведены тепловые константы лантаноидов и их карбидов. Плюсами отмечены карбиды, тепловые эффекты образования которых ие изучены.

На рис. 5.3 прнведены периодические зависимости тепловых эффектов сублимации ($\Delta H_{s,298}$) и испарения ($\Delta H_{T\,\text{исп}}$ при $T_{\text{кип}}$) лантаиоидов и тепловые эффекты образования двойиых карбидов лантаиоидов из компоиеитов в стандартных состояииях ($-\Delta H_{f,298}$). Указаиные констаиты для прометия точки *а* и *б* оцеиены по иитерполяции. На рис. 5.4 приведены периодические завнснмости энергий диссоциации газообразных карбидов лантаноидов (D_0). Для карбида $PmC_{2(г)}$ энергия диссоциации D_0, в свою очередь, оцеиеиа по интерполяцни между смежиыми лантаиоидами. Следует отметить и существеиные расхождеиия термодииамических констант образования карбидов лаитаноидов.

Ниже приведеи термодинамический аиализ систем лантаноидов с углеродом, в результате которого оценивались равиовесия двойных карбидов лаитаиоидов с углеродом и вероятиости коигруэнтного испареиия этих карбидов.

1. СИСТЕМА Sc—C

По данным различных авторов в системе Sc—C возможно образоваиие следующих химических соединений: Sc_2C, Sc_4C_3, ScC, Sc_2C_3, ScC_2 (в конденсироваиином состоиини), ScC_2 н ScC_4 (в газообразиом состоянии). Температуры плавления ScC и ScC_2 приведены в табл. 5.2. Тепловой эффект образоваиия ScC_2 из компоиеитов в стандартных состояниях и эиергии диссоциации газообразиых ScC_2 и ScC_4 приведены в табл. 5.3 ($\Delta H^{\circ}_{f,ScC_2}$ оценены приближенно). Однако этих данных недостаточно для расчетов давлеиий компонентов иад системой Sc—C.

Ввиду отсутствия даиных о приведенных термодинамических потенциалах кристаллнческого дикарбнда скаидии прниимаем, что $\Delta\Phi''$ в уравнениях эиергии Гиббса при образовании дикарбида скандия такие же как и для дикарбнда иттрия. При этом получим следующие ΔH_f и $\Delta\Phi_{ср}$ дли интервалов *T*, К:

T, К	ΔH_f	$\Delta\Phi_{ср}$
298—1000	—83 680	16,82
1000—1814	—80 630	19,87
1814—3000	—76 440	22,18

Отсюда для реакцнн образования дикарбида скандия нз компоиентов получим:

$$Sc+2C=ScC_2;\ \Delta G^{\circ}_T = -83\,680-16{,}82\,T\ (298\text{—}1000\ \text{K});$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -80\,630-19{,}87\,T\ (1000\text{—}1814\ \text{K}); \quad (5.1)$$

$$Sc_ж+2C=ScC_2;\ \Delta G^{\circ}_T = -76\,440-22{,}18\,T\ (1814\text{—}T_{пл}\ ScC_2)$$

Для коистант диссоциацин двух-, трех- и питиатомиых молекул были прнведеиы уравнеиия в работе [29].

Однако, как показал анвлиз для углеродиых молекул, рациоиальио виести небольшие корректировки, в результате которых получено

$$R\ln K'_2 = -(D_0+7600)/T+4{,}5\cdot10^{-5}D_0+96; \quad (5.2)$$

$$R\ln K'_3 = -(D_0+22\,100)/T+4{,}5\cdot10^{-5}D_0+202; \quad (5.3)$$

$$R\ln K'_5 = -(D_0+21\,750)/T+4{,}5\cdot10^{-5}D_0+423. \quad (5.4)$$

С учетом эиергий диссоциации газообразных молекул ScC, ScC_2 и ScC_4, приведениых в табл. 5.3,по уравнеииям (5.2) — (5.4) получим

$$\lg K'_{ScC} = -20\,720/T+5{,}928\ (1000\text{—}3000\ \text{K}); \quad (5.5)$$

$$\lg K'_{ScC_2} = -61\,794/T+13{,}279\ (1000\text{—}3000\ \text{K}); \quad (5.6)$$

$$\lg K'_{ScC_4} = -126\,469/T+27{,}734\ (1000\text{—}3000\ \text{K}). \quad (5.7)$$

В работе [43[для интервала температур 2200—2400 К на осиове масс-спектрометрических измереиий определены энергии Гиббса, нз которых,

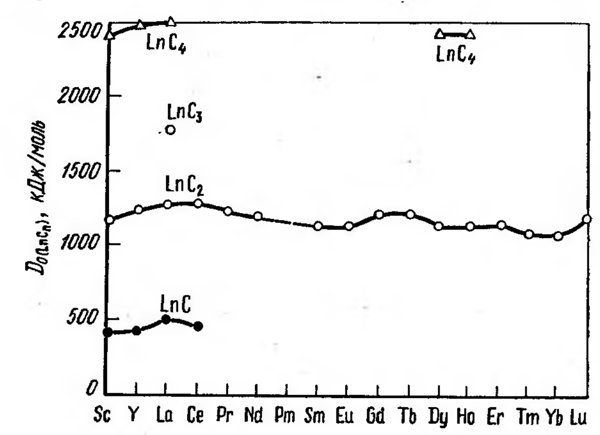


Рис. 5.4. Энергии атомизации газообразиых молекул лантаноидов с углеродом

с учетом энергий Гиббса для атомарных скандия и углерода, получим уравиение:

$$ScC_{2(г)} = Sc_г+2C_г;\ \Delta G^{\circ}_T = -1\,178\,000+253{,}51\,T\ (2200\text{—}2400\ \text{K});$$

$$\lg K'_{ScC_2} = -61\,528/T+13{,}240. \quad (5.8)$$

Результаты приблнжеиного расчета по уравненню (5.6) хорошо согласуются с экспериментальными данными, выраженнымн уравиеинем (5.8). В работе [43] для интервала 2200—2400 К определены также энергии Гиббса для тетракарбида скаидия. Измеиеиие приведениого потенциала для реакции диссоциации тетракарбида рассчитывают по уравнению:

$$\Delta\Phi^{\circ}_T = \Phi^{\circ}_{T,Sc_г} + 4\Phi^{\circ}_{T,C_г} - \Phi^{\circ}_{T,ScC_{4(г)}}, \quad (5.9)$$

а изменение эиергии Гнббса — по уравиеиию

$$\Delta G^{\circ}_T = D_0 - \Delta\Phi^{\circ}_T T. \quad (5.10)$$

Учитывая $\Phi^{\circ}_{T,C_г}$ и $\Phi^{\circ}_{T,Sc_г}$ по даиным [28] и $D_0 = 2400$ кДж/моль для интервала 2200—2400 К получим

$$\Delta G^{\circ}_T = 2\,423\,540-536{,}16T,$$

$$\lg K'_{ScC_4} = -126\,582/T+28{,}004T. \quad (5.11)$$

Уравнения (5.7) и (5.11) удовлетворительно согласуются. Для дальнейших расчетов принимаем уравнения (5.8) и (5.11), полагая их применимость для широкого интервала температур. Для давлений насыщенного пара скандия по данным [28] можно записать следующие уравнения:

$$\lg p^0_{Sc} = -19\,618/T+6{,}936\ (298-1609\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{Sc} = -18\,680/T+6{,}353\ (1609-1814\ \text{K}); \qquad (5.12)$$
$$\lg p^0_{Sc} = -17\,184/T+5{,}528\ (1814-3200\ \text{K}).$$

Следует отметить практически абсолютную сходимость уравнений (5.12) с аналогичными функциями, рассчитанными по данным [24]. Константы равновесия для образования ScC_2 твердого из компонентов в стандартных состояниях из уравнений (5.1) получим:

$$\lg a_{Sc} a^2_C = -4371/T-0{,}879\ (298-1000\ \text{K});$$
$$\lg a_{Sc} a^2_C = -4211/T-1{,}038\ (1000-1814\ \text{K}); \qquad (5.13)$$
$$\lg a_{Sc} a^2_C = -3992/T-1{,}158\ (1814-T_{пл}\ ScC_2).$$

Для условий равновесия дикарбида скандия с графитом активность углерода равна 1. Из уравнений (5.12) и (5.13) получим:

$$\lg p_{Sc} = -23\,989/T+6{,}057\ (298-1000\ \text{K});$$
$$\lg p_{Sc} = -23\,829/T+5{,}898\ (1000-1609\ K);$$
$$\lg p_{Sc} = -22\,891/T+5{,}315\ (1609-1814\ \text{K}); \qquad (5.14)$$
$$\lg p_{Sc} = -21\,176/T+4{,}370\ (1814-T_{пл}\ ScC_2).$$

Для отношения парциальных давлений p_{ScC_2}/p_{Sc} можно записать следующее уравнение:

$$\lg(p_{ScC_2}/p_{Sc}) = 2\lg p^0_C - \lg K'_{ScC_2}. \qquad (5.15)$$

Учитывая p^0_C по данным [28]

$$\lg p^0_C = -37\,535/T+8{,}241\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg p^0_C = -37\,327/T+8{,}138\ (2000-3000\ \text{K}) \qquad (5.16)$$

и уравнение (5.8), получим:

$$\lg(p_{ScC_2}/p_{Sc}) = -13\,542/T+3{,}242\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg(p_{ScC_2}/p_{Sc}) = -13\,126/T+3{,}036\ (2000-3000\ \text{K}) \qquad (5.17)$$

Давления насыщенного пара дикарбида скандия рассчитываем из уравнений (5.14) и (5.17)

$$\lg p^0_{ScC_2} = -37\,371/T+9{,}110\ (1000-1609\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{ScC_2} = -36\,433/T+8{,}557\ (1609-1814\ \text{K}); \qquad (5.18)$$
$$\lg p^0_{ScC_2} = -34\,718/T+7{,}612\ (1814-2000\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{ScC_2} = -34\,302/T+7{,}406\ (2000-T_{пл}).$$

В табл. 5.4 приведены результаты расчетов газовой фазы над системой ScC_2—C. Из табл. 5.4 следует, что первым примесным компонентом в газовой фазе, кроме скандия, при температурах ⩽2500 K является дикарбид скандия. Компоненты $ScC_{г}$ и $ScC_{4(г)}$, а также и углеродные компоненты, появляются при более высоких температурах. Давление скандия над системой ScC_2—$C_{гр}$ согласно табл. 5.4 опишется уравнением:

$$\lg p_{Sc} = -22\,927/T+5{,}113\ (1000-2500\ \text{K}). \qquad (5.19)$$

ТАБЛИЦА 5.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ScC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, K						$\lg p_i = A/T+B$		T, K
	1000	1814	2500	3000	3600	3900	−A	B	
$-\lg p^0_{Sc}$	12,564	3,945	1,303	0,185	−0,720	−1,060	17184	5,528	1814—3900
$-\lg a_{Sc} a^2_C$	5,250	3,359	2,755	2,489	2,267	2,182	3992	−1,158	1814—3900
$-\lg K'_{ScC}$	14,792	5,494	2,360	0,979	−0,172	−0,615	20720	5,928	1000—3900
$-\lg K'_{ScC_2}$	48,288	20,678	11,371	7,269	3,851	2,536	61528	13,240	1000—3900
$-\lg K'_{ScC_4}$	98,598	41,777	22,629	14,190	7,158	4,453	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p^0_C$	29,293	12,451	6,789	4,305	2,245	1,459	Табл.	(3.1—3.2)	1000—3900
$-\lg p^0_{C_2}$	33,291	13,845	7,378	4,499	2,159	1,261	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p^0_{C_3}$	32,276	12,801	6,341	3,521	1,232	0,371	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p^0_{C_4}$	41,929	17,662	9,475	5,974	3,087	1,987	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p^0_{C_5}$	41,863	17,140	8,804	5,261	2,329	1,228	126582	28,004	1000—3900
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	29,293	12,279	6,172	3,412	1,116	0,235	126582	28,004	1000—3900
$-\lg \Sigma p^0_C$	29,292	12,067	5,770	2,982	0,653	−0,234	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{Sc}$	17,814	7,304	4,058	2,674	1,547	1,222	20477	4,121	2500—3900
$-\lg p_{ScC}$	32,315	14,261	8,487	6,000	3,964	3,196	36848	6,252	2500—3900
$-\lg p_{ScC_2}$	28,261	11,527	6,315	4,028	2,186	1,505	34306	7,407	2500—3900
$-\lg p_{ScC_4}$	36,388	15,327	8,583	5,704	3,369	2,506	42322	8,346	2500—3900
$-\lg \Sigma p$	17,814	7,304	4,052	2,584	0,946	0,152	37159	9,376	3600—3900
Объемный состав, %:									
Sc	100,0	99,99	98,70	81,34	25,07	10,71	—	—	—
ScC	—	—	—	0,04	0,10	0,09	—	—	—
CsC_2	—	0,01	0,55	3,60	6,67	5,67	—	—	—

Продолжение табл. 5.4

Параметры	Температура, К						$\lg p_i = A/T + B$		
	1000	1814	2500	3000	3600	3900	$-A$	B	T, К
CsC_4	—	—	—	0,08	0,38	0,44	—	—	—
C	—	—	0,18	1,90	5,03	4,93	—	—	—
C_2	—	—	0,05	1,22	6,12	7,78	—	—	—
C_3	—	—	0,52	11,57	51,77	60,39	—	—	—
C_4	—	—	—	0,04	0,72	1,46	—	—	—
C_5	—	—	—	0,21	4,14	8,40	—	—	—
$\lg y = \lg \frac{\Sigma p_C}{\Sigma p_{Sc}}$	−10,126	−3,857	−1,514	−0,250	0,825	1,209	19350	6,20	3000—3600

Суммарное давление газовой фазы в этом интервале температур получим:

$$\lg\Sigma p = -22\,937/T + 5{,}123\ (1000—2500\ \text{К}). \quad (5.20)$$

Экстраполяцией уравнений для активности скандия в карбиде на более высокие температуры были получены результаты расчетов состава газовой фазы вплоть до 3900 К (табл. 5.4). Как видно из табл. 5.4, с повышением температуры резко увеличивается концентрация молекул углерода и соответственно понижается концентрация паров скандия. Концентрация моно- ди- и тетракарбида скандия в газовой фазе с повышением температуры увеличивается, но с меньшей скоростью, чем молекул углерода.

Термодинамические константы и содержание компонентов газовой фазы при температурах >2500 К приведены в табл. 5.4. Температура кипения системы ScC_2—$C_{гр}$ составляет 3963 К. Основными компонентами газовой фазы (см. табл. 5.4) являются пары углерода. Как следует из табл. 5.4, соотношение содержаний углерода и скандия в парах над системой при 3600—3900 К существенно выше 2, что свидетельствует о том, что система теряет преимущественно углерод. Из этого следует, что при высоких температурах испарение ScC_2 приобретает конгруэнтный характер.

Уравнение для интервала 3000—3600 при отношении $\{C/Sc\} = y$ в газовой фазе приведено в табл. 5.4 $y = 2$ при $T = 3280$ К. Следовательно, при температурах >3280 К испарение ScC_2 носит конгруэнтный характер. Расчет конгруэнтной диссоциации ScC_2 проводим по балансовому уравнению $2\Sigma p_{Sc} = \Sigma p_C$. Учитывая, что $\Sigma p_{Sc} = p_{Sc} + p_{ScC} + p^g_{ScC_2} + p_{ScC_4}$ и $\Sigma p_C = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5} + p_{ScC} + 2p^g_{ScC_2} + 4p_{ScC_4}$ получим:

$$2p_{Sc} + p_{ScC} = p_C + 2(p_{C_2} + p_{ScC_4}) + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5}. \quad (5.21)$$

Учитывая, что $p_{Sc} = K'_{ScC_2} p^g_{ScC_2} / p^2_C = A/p^2_C$ получим:

$$p_{ScC_4} = \frac{A}{K'_{ScC_4}} p^2_C;\quad p_{C_2} = \frac{1}{K'_{C_2}} p^2_C;\quad p_{C_3} = \frac{1}{K'_{C_3}} p^3_C;\quad p_{C_4} = \frac{1}{K'_{C_4}} p^4_C;$$

$$p_{ScC} = \frac{A}{K'_{ScC} p_C};\quad p_{C_5} = \frac{1}{K'_{C_5}} p^5_C.$$

Подставляя в уравнение (5.21) получим:

$$2A + \frac{A}{K'_{ScC}} p_C = p^3_C + 2\left(\frac{1}{K'_{C_2}} + \frac{A}{K'_{ScC_4}}\right) p^4_C + \frac{3}{K'_{C_3}} p^5_C + \quad (5.22)$$
$$+ \frac{4}{K'_{C_5}} p^6_C + \frac{5}{K'_{C_5}} p^7_C.$$

Для 3600 и 3900 К получим следующие уравнения:

$$10^{-5,736} + 10^{-6,209} p_C = p^3_C + 10^{2,659} p^4_C + 10^{5,981} p^5_C + 10^{6,497} p^6_C + 10^{9,597} p^7_C;$$
$$10^{-3,740} + 10^{-5,068} p_C = p^3_C + 10^{1,973} p^4_C + 10^{4,483} p^5_C + 10^{4,453} p^6_C + 10^{6,768} p^7_C. \quad (5.23)$$

Результаты расчетов по уравнениям (5.23) приведены в табл. 5.5. Уравнения для давлений компонентов и общего давления газовой фазы приведены в табл. 5.5. Температура кипения ScC_2 по уравнению для суммарного давления газовой фазы составляет 4134 К.

По уравнению для активности углерода в продуктах диссоциации ScC_2 температура при $a_C = 1$ равна 3277 К, что совпадает с результатами

ТАБЛИЦА 5.5

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ScC_2

Пара-метры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	T=3600 K		T=3900 K		T=4134 K			
Компо-ненты:								
Sc	1,311	53,37	0,703	52,11	0,290	50,12	28454	6,593
ScC	3,846	0,16	2,987	0,27	2,403	0,39	40201	7,321
ScC_2	2,186	7,12	1,505	8,22	1,042	8,87	31871	6,667
ScCu	3,605	0,27	2,926	0,31	2,465	0,34	31777	5,222
C	2,363	4,73	1,669	5,64	1,198	6,20	32479	6,659
C_2	2,395	4,40	1,681	5,48	1,087	8,00	33415	6,887
C_3	1,586	28,33	1,001	26,24	0,604	24,32	27378	6,019
C_4	3,559	0,30	2,887	0,34	2,431	0,36	31450	5,177
C_5	2,919	1,32	2,278	1,39	1,843	1,40	29999	5,414
Σ	1,038	100,0	0,420	100,0	—0,010	100,0	29822	6,996
a_C	0,118	—	0,210	—	(0,272)	—	—4306	—1,314

предыдущего расчета при отношении $\{C/Sc\} = y$.

Однако при температурах >2500 K дикарбид скандия находится в жидком состоянии и в условиях потока конгрўэнтный состав определяется балансом скоростей испарения.

Уравнение баланса потоков для конгруэнтного испарения ScC_2 имеет вид:

$$2\Sigma w_{Sc} = \Sigma w_C;$$

$$\Sigma w_{Sc} = w_{Sc} + w_{ScC} + w_{ScC_2} + w_{ScC_4}; \qquad (5.24)$$

$$\Sigma w_C = w_C + 2w_{C_2} + 3w_{C_3} + 4w_{C_4} + 5w_{C_5} + w_{ScC} + 2w_{ScC_2} + 4w_{ScC_4};$$

$$2w_{Sc} + w_{ScC} = w_C + 2w_{C_2} + 2w_{ScC_4} + 3w_{C_3} + 4w_{C_4} + 5w_{C_5}.$$

Учитывая уравненне Лангмюра для изотермических условий получим:

$$1{,}033p_{Sc} + 0{,}46p_{ScC} = p_C + \sqrt{2}p_{C_2} + \sqrt{3}p_{C_3} + 2p_{C_4} + \sqrt{5}p_{C_5} + 0{,}7p_{ScC_4}. \qquad (5.25)$$

Учитывая прнведенные константы и пренебрегая ScC получим:

$$\text{при 3600 K } 10^{-6{,}171} = p_C^3 + 10^{2{,}490}p_C^4 + 10^{5{,}742}p_C^5 + 10^{6{.}196}p_C^5 + 10^{9{,}248}p_C^7;$$

$$\text{при 3900 K } 10^{-4{,}176} = p_C^3 + 10^{1{,}187}p_C^4 + 10^{4{,}244}p_C^5 + 10^{4{,}152}p_C^5 + 10^{6{,}418}p_C^7. \qquad (5.26)$$

Решая уравнения (5.26), вычисляем p_C и активности углерода в газовой фазе, для которых получено

$$\lg a_C = 4352/T - 1{,}371. \qquad (5.27)$$

Уравнение (5.27), как и следовало ожидать, дает $a_C = 1$ при 3174 K, т. е. при несколько более низкой температуре, однако этот сдвиг в данном случае невелик.

Результаты расчета равновесия карбида ScC_2 с графнтом и диссоциации ScC_2 при высоких температурах являются приближенными. Однако из этих расчетов можно заключить, что карбиды скандия в твердом состоянии теряют в газовую фазу в основном скандий. Конгруэнтный переход в газовую фазу в данной системе возможен только для дикарбида скандия и только при высоких температурах (существенно выше температуры плавления дикарбида).

2. СИСТЕМА Y—C

По опубликованным данным в системе Y—C идентифицировано наибольшее для лантаноидов число химических соедннений (см. табл. 5.1). Однако, как видно из фазовых диаграмм состояния системы Y—C, приведенных на рис. 5.1 и 5.2, реальное число хнмических соединений значительно меньше приведенного в табл. 5.1, 5.2. Как следует из рнс. 5.2, при высоких температурах стабилен дикарбид иттрня и его твердые растворы, по-видимому, с химическим соединением вида Y_2C, имеющим однако широкую область гомогенности. Целью приведенного ниже термодинамнческого анализа, как и для системы Sc—C, является выявление условий конгруэнтного перехода в системе; а также давлений и состава газовой фазы в условиях равновесия дикарбида с графитом. Для насыщенного пара иттрия, пользуясь данными [28], получим следующие линейные функции:

$$\lg p_Y^{\circ} = -22101/T + 6{,}929 \; (298\text{—}1000 \text{ K});$$

$$\lg p_Y^{\circ} = -21\,753/T + 6{,}580 \; (1000\text{—}1755 \text{ K});$$

$$\lg p_Y^{\circ} = -21\,156/T + 6{,}240 \; (1755\text{—}1801 \text{ K}); \qquad (5.28)$$

$$\lg p_Y^{\circ} = -19\,984/T + 5{,}590 \; (1801\text{—}3575 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -382\,614 - 107{,}03T \; (1801\text{—}3575 \text{ K}).$$

Е. Т. Туркдоган [26] для жидкого иттрия приводит выражение:

$$\Delta G_T^{\circ} = -379\,029 - 105{,}35T \; (1799\text{—}3613 \text{ K}). \qquad (5.29)$$

Температура кипения иттрия по уравнениям (5.28) и (5.29) соответственно равна 3575 н 3597 K, т. е. несколько ниже, чем по данным [39] (3611 K) и [26] (3613 K). Однако эти различия несущественны и в дальнейших расчетах приняты параметры, приведенные в работе [28].

Тепловой эффект образования дикарбида иттрия определен с существенной погрешностью $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -113 \pm 25$ кДж/моль [24]. По таблицам справочника [24] для $\Phi^{\circ}_{YC_2}$, Φ°_{Y} и Φ°_{C} по уравнению $\Delta\Phi^{\circ}_{f,YC_2} = \Phi^{\circ}_{YC_2} - \Phi^{\circ}_{Y} - 2\Phi^{\circ}_{C}$ и $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ вычисляем функции ΔG°_T от температуры

$$\Delta G_T^{\circ} = -112\,215 - 16{,}82T \; (298\text{—}1000 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -109\,140 - 19{,}87T \; (1000\text{—}1801 \text{ K}); \qquad (5.30)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -105\,018 - 22{,}18T \; (1801\text{—}2500 \text{ K}).$$

Из уравнений (5.30) получим:

$$\lg a_Y a_C^2 / a_{YC_2} = -5861/T - 0{,}879 \; (298\text{—}1000 \text{ K});$$

$$\lg a_Y a_C^2 / a_{YC_2} = -5700/T - 1{,}038 \; (1000\text{—}1801 \text{ K}); \qquad (5.31)$$

$$\lg a_Y a_C^2 / a_{YC_2} = -5485/T - 1{,}158 \; (1801\text{—}2500 \text{ K}).$$

Из уравнений (5.28) и (5.31) для давлеиия пара иттрия над снстемой YC_2—$C_{гр}$ получим:

$$\lg p_Y = -27\,962/T + 6{,}050 \; (298\text{—}1000 \text{ K});$$

$$\lg p_Y = -27\,453/T + 5{,}542\ (1000-1755\ \text{K});$$
$$\lg p_Y = -26\,856/T + 5{,}202\ (1755-1801\ \text{K}); \qquad (5.32)$$
$$\lg p_Y = -25\,469/T + 4{,}432\ (1801-2500\ \text{K}).$$

Для газообразного монокарбида иттрия по $D_{0,\,YC} = 415 \pm \pm 60$ кДж/моль, без учета ± 60 кДж/моль, константу атомизации получим:

$$\lg K^a_{YC} = -22\,072/T + 5{,}990. \qquad (5.33)$$

Константу атомизации молекул YC_2 рассчитываем по уравнению (5.3) по $D_{0,YC_2} = 1235$ кДж/моль:

$$\lg K^a_{YC_2} = -65\,659/T + 13{,}453\ (1000-3000\ \text{K}). \qquad (5.34)$$

Учитывая, что над системой YC_2—$C_{гр}$

$$p_Y p^{0\,2}_C = p^0_{YC_2} K^a_{YC_2}, \qquad (5.35)$$

используя уравнения (5.16), (5.32—35) для $p^0_{YC_2}$ получим:

$$\lg p^0_{YC_2} = -36\,864/T + 8{,}571\ (1000-1755\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -36\,267/T + 8{,}231\ (1755-1801\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -34880/T + 7{,}461\ (1801-2000\ \text{K}); \qquad (5.36)$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -34\,464/T + 7{,}255\ (2000-2500\ \text{K}).$$

Энергия диссоциации тетракарбида иттрия по данным [24] равна 2458 кДж/моль. По уравнению (5.4) получим:

$$\lg K^a_{YC_4} = -129\,518/T + 27{,}871. \qquad (5.37)$$

Константу диссоциации $YC_{4(г)}$ можно рассчитать по реакции

$YC_{4(г)} = YC_{2(г)} + 2C_г$; $D_0 = 2457{,}108 - 1234{,}594 = 1222{,}514$ кДж/моль;

$$\Delta\Phi^0_T = \Phi^{*}_{T,YC_{2(г)}} + 2\Phi^{*}_{T\,C_г} - \Phi^{*}_{T,YC_{4(г)}} + \left(\frac{H_{298}-H_0}{T}\right)_{YC_{4(г)}} - \left(\frac{H_{298}-H_0}{T}\right)_{YC_{2(г)}} - 2\left(\frac{H_{298}-H_0}{T}\right)_{C_г}; \qquad (5.38)$$

$$\Delta G^0_T = D_0 - \Delta\Phi^0_T T.$$

Энтальпии компонентов, участвующих в реакции по данным [24], составляют, Дж/моль: $(H_{298}-H_0)_{YC_{2(г)}} = 10\,460$; $(H_{298}-H_0)_{C_г} = 6535$; $(H_{298}-H_0)_{YC_{4(г)}} = 16\,192$. Учитывая уравнение (5.38) получим: $\Delta G^0_T = 1\,222\,514 - \Delta\Phi^0_T T$; $\Delta\Phi^0_T = \Delta\Phi^{*}_T - 7339/T$. Вычисляя $\Delta\Phi^{*}_T$ по таблицам работы [24] получим:

$$\Delta G^0_T = 1\,225\,200 - 256{,}40T\ (298-1800\ \text{K});$$
$$\Delta G^0_T = 1\,219\,000 - 252{,}95T\ (1800-2800\ \text{K}).$$

Отсюда для константы $K = p_{YC_2} p^{0\,2}_C / p_{YC_4}$

$$\lg K = -63\,992/T + 13{,}392\ (298-1800\ \text{K});$$
$$\lg K = -63\,669/T + 13{,}212\ (1800-2800\ \text{K}). \qquad (5.39)$$

Константа атомизации тетракарбида иттрия YC_4 составляет: $K^a_{YC_4} = K K^a_{YC_2}$. Учитывая уравнения (5.34) и (5.39) для $K^a_{YC_4}$ получим:

$$\lg K^a_{YC_4} = -129\,630/T + 26{,}845\ (1000-1800\ \text{K});$$
$$\lg K^a_{YC_4} = -129\,306/T + 26{,}665\ (1800-2800\ \text{K}). \qquad (5.40)$$

Уравнения (5.37) и (5.40) имеют одинаковые тепловые эффекты, но различные свободные слагаемые. В справочнике [24] по данным [44] приведены следующие уравнения для интервала 2270—2550 К:

$$\lg p_Y = -(24\,230 \pm 850)/T + (9{,}45 \pm 0{,}35); \qquad (5.41)$$
$$\lg p_{YC_2} = -(32\,860 \pm 690)/T + (11{,}95 \pm 0{,}28); \qquad (5.42)$$
$$\lg p_{YC_4} = -(44\,560 \pm 2380)/T + (14{,}72 \pm 0{,}96). \qquad (5.43)$$

В работе [24] не указаны единицы, в которых выражены давления компонентов газовой фазы. Если давления компонентов по уравнениям (5.41)—(5.43) выражены в паскалях, то уравнение (5.41) согласуется с уравнением (5.32), а уравнение (5.42) — с уравнением (5.36). Для тетракарбида из уравнений (5.16), (5.32) и (5.40) получим

$$\lg p_{YC_4} = 4\lg p^0_C + \lg p_Y - \lg K^a_{YC_4};$$
$$\lg p_{YC_4} = -45\,471/T + 10{,}319\ (2000-2800\ \text{K}). \qquad (5.44)$$

Сопоставление уравнений (5.43) и (5.44) при условии, что давление пара по уравнению (5.43) выражено в паскалях, показывает хорошее совпадение как по тепловому эффекту, так и по приведенному потенциалу. Другие предположения приводят к заниженным температурам кипения дикарбида иттрия, которая по данным [45] составляет 4813 К и как будет показано ниже, завышена.

В справочнике [22] в уравнении для $\lg p_{YC_4}$ допущена опечатка в уравнении (5.43) для теплового эффекта (сомножитель A).

Результаты расчета равновесия системы YC_2—$C_{гр}$ приведены в табл. 5.6. По данным табл. 5.6 для общего давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

$$\lg \Sigma p = -27\,294/T + 5{,}384\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg \Sigma p = -26\,220/T + 4{,}847\ (2000-2500\ \text{K}); \qquad (5.45)$$
$$\lg \Sigma p = -37\,962/T + 9{,}544\ (2500-3900\ \text{K});$$
$$\lg \Sigma p^0_{C_n} = -38\,138/T + 8{,}875\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg \Sigma p^0_{C_n} = -40\,620/T + 10{,}086\ (2000-2500\ \text{K}); \qquad (5.46)$$
$$\lg \Sigma p^0_{C_n} = -41\,277/T + 10{,}349\ (2500-3900\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -36\,688/T + 8{,}398\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -34\,670/T + 7{,}389\ (2000-2500\ \text{K}); \qquad (5.47)$$
$$\lg p^0_{YC_2} = -33\,588/T + 6{,}956\ (2500-3900\ \text{K});$$
$$\lg p_{YC_4} = -47\,832/T + 11{,}535\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg p_{YC_4} = -45\,710/T + 10{,}474\ (2000-2500\ \text{K}); \qquad (5.48)$$
$$\lg p_{YC_4} = -44\,167/T + 9{,}857\ (2500-3900\ \text{K});$$
$$\lg p_Y = -27\,266/T + 5{,}356\ (1000-2000\ \text{K});$$
$$\lg p_Y = -25\,640/T + 4{,}453\ (2000-2500\ \text{K}); \qquad (5.49)$$
$$\lg p_Y = -25\,023/T + 4{,}296\ (2500-3900\ \text{K}).$$

Из уравнений (5.45) следует, что температура кипения системы YC_2—$C_{гр}$ равна 3977 К. При этом паровая фаза является практически чисто углеродной, так как по уравнению (5.46) для насыщенного пара углерода температура кипения составляет 3988 К. Соотношение содержаний углерода и иттрия в газовой фазе над системой YC_2—$C_{гр}$ резко увеличивается с повышением температуры и в интервале 2500—3000 К составляет

ТАБЛИЦА 5.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Y—C И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ YC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К					
	1000	1801	2000	2500	3000	3900
$-\lg p^\circ_Y$	15,172	5,506	4,376	2,361	1,045	—0,444
$-\lg a_Y$	6,738	4,203	3,901	3,352	2,986	2,564
$-\lg p_Y$	21,910	9,709	8,277	5,713	4,031	2,120
$-\lg K^\circ_{YC}$	16,082	6,265	5,046	2,839	1,367	—0,331
$-\lg K^\circ_{YC_2}$	52,206	23,004	19,377	12,811	8,433	3,383
$-\lg K^\circ_{YC_4}$	102,785	45,132	37,988	25,057	16,437	6,490
$-\lg p^\circ_{YC_2}$	28,290	11,895	9,946	6,479	4,208	1,656
$-\lg p_{YC}$	35,121	16,039	13,754	9,663	6,969	3,910
$-\lg p_{YC_4}$	36,297	14,957	12,381	7,810	4,793	1,468
$-\lg p^\circ_C$	29,293	12,595	10,523	6,789	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	12,422	10,224	6,162	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	29,292	12,210	9,933	5,770	2,982	—0,234
$-\lg \Sigma p$	21,910	9,705	8,263	5,641	3,253	0,190
Объемный состав, %:						
Y	100,0	99,16	96,82	65,14	16,67	1,02
YC	—	—	—	0,01	0,02	0,02
YC_2	—	0,64	2,07	11,16	11,09	3,42
YC_4	—	—	0,01	0,52	2,88	5,28
C	—	0,13	0,55	5,47	8,87	5,38
ΣC_x	—	0,19	1,09	23,17	69,36	90,28
$\lg y$	—7,382	—2,501	—1,658	—0,044	1,006	1,666

$$\lg\{C/Y\} = -15\,750/T + 6{,}526. \quad (5.50)$$

При температуре 2645 К $\{C/Y\} = 2$, что соответствует конгруэнтному переходу дикарбида иттрия из конденсированного состояния в газообразное. Отсюда следует, что при температурах >2645 К можно ожидать конгруэнтного испарения дикарбида иттрия.

Расчет конгруэнтного испарения дикарбида иттрия проводим по уравнению типа (5.24) для температур 3000 и 3900 К. Подставляя соответствующие константы получим:

при 3000 К $10^{-12{,}340} = p^3_C + 10^{4{,}583}p^4_C + 10^{9{,}869}p^5_C + 10^{11{,}819}p^5_C + 10^{16{,}952}p^7_C$;

при 3900 К $10^{-4{,}738} = p^3_C + 10^{2{,}163}p^4_C + 10^{4{,}483}p^5_C + 10^{4{,}453}p^5_C + 10^{6{,}768}p^7_C$.

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида иттрия при 3000, 3900 и 4379 К приведены в табл. 5.7, в которой приведены также уравнения для парциальных давлений компонентов и общего давления газовой фазы при диссоциации дикарбида иттрия в рассмотренном интервале температур. Температура кипения YC_2 согласно расчету оценивается равной 4380 К, существенно отличается от приводимой в работе [24] по данным [45] 4813 К. Последняя практически совпадает с температурой, при которой $p^\circ_{YC_2} = 1$ атм, по данным табл. 5.6 равной 4842 К. Для активности углерода в продуктах диссоциации дикарбида (см. табл. 5.7) получены уравнения:

ТАБЛИЦА 5.7

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ YC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	T=3000 К		T=3900 К		T=4379 К			
Компоненты:								
Y	3,714	46,70	1,268	43,36	0,376	41,52	31 798	6,885
YC_2	4,208	14,97	1,656	17,75	0,725	18,59	33 176	6,851
YC_4	5,131	1,79	2,319	3,86	1,294	5,02	36 556	7,054
C	4,463	8,31	1,885	10,47	0,944	11,23	33 515	6,710
C_2	4,817	3,68	2,123	6,05	1,141	7,13	35 022	6,857
C_3	3,998	24,28	1,650	18,00	0,794	15,86	30 524	6,177
C_4	6,637	0,06	3,690	0,16	2,616	0,24	38 311	6,133
C_5	6,064	0,21	3,358	0,35	2,381	0,42	35 178	5,662
Σ	3,383	100,0	0,905	100,0	—0,006	100,0	32 214	7,355
a_C	0,158	—	0,426	—	(0,523)	—	—3484	—1,319

$$\lg a_C = 3484/T - 1{,}319\ (3000\text{—}3900\ К). \quad (5.51)$$

Экстраполяция уравнения (5.51) в сторону понижения температуры для $a_C = 1$ дает $T = 2640$ К.

3. СИСТЕМА La—C

Диаграмма состояния системы La—C приведена на рис. 5.5. В этой системе установлены карбиды: La_2C_3 и LaC_2 (в конденсированном состоянии) и LaC, LaC_2, LaC_3 и LaC_4 (в газообразном состоянии). Энергии атомизации газообразных соединений лантана с углеродом и тепловой эффект образования дикарбида лантана из компонентов в стандартных состояниях при 298 К приведены в табл. 5.3.

Давления насыщенного пара лантана по даным [28] можно выразить следующими уравнениями:

$$\lg p^\circ_{La} = -22\,444/T + 6{,}504\ (298\text{—}550\ К);$$
$$\lg p^\circ_{La} = -22\,394/T + 6{,}412\ (550\text{—}1134\ К);$$
$$\lg p^\circ_{La} = -22{,}176/T + 6{,}220\ (1134\text{—}1193\ К); \quad (5.52)$$
$$\lg p^\circ_{La} = -21\,821/T + 5{,}923\ (1193\text{—}2000\ К);$$
$$\lg p^\circ_{La} = -21\,810/T + 5{,}917\ (2000\text{—}3900\ К).$$

Температура кипения лантана по данным [28] равна 3686 К, а по данным [39] — 3730 К. В справочнике [24] по данным [44] приведены энергии Гиббса образования карбидов лантана из компонентов в стандартных состояниях (кал/моль).

$$2La + 3C_{гр} = La_2C_3;\ \Delta G^\circ_T = -(473\,770 \pm 7500) + (231 \pm 7{,}2)\,T\,(1009\text{—}1145\ К); \quad (5.53)$$

$$La + 2C_{гр} = LaC_2;\ \Delta G^\circ_T = -(240\,330 \pm 4100) + (119 \pm 4)\,T\,(894\text{—}1145\ К). \quad (5.54)$$

Корректность этих данных вызывает сомнение, так как тепловой эффект образования LaC_2 из компонентов в стандартных состояниях, приведенный для 298 K, равен —19 ккал/моль. Трехкратное увеличение теплового эффекта необъяснимо.

В табл. 5.8 приведены данные о приведенных термодинамических потенциалах компонентов в реакции образования дикарбида лантана по таблицам справочника [24]. Для энергии Гиббса образования дикарбида лантана по данным табл. 5.8 получим:

$$\Delta G^\circ_T = -75\,275 - 16{,}97\,T \ (298\text{—}550\ \text{K});\ \lg K = -3932/T - 0{,}886;$$

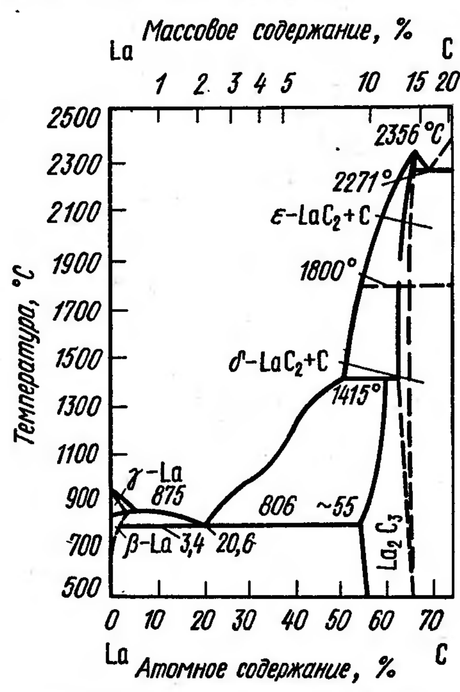


Рис.5.5. Диаграмма состояния La—C [22]

$$\Delta G^\circ_T = -72\,408 - 22{,}18\,T \ (550\text{—}1193\ \text{K});\ \lg K = -3783/T - 1{,}158;$$
$$\Delta G^\circ_T = -70\,804 - 23{,}53\,T \ (1193\text{—}2500\ \text{K});\ \lg K = -3698/T - 1{,}229. \qquad (5.55)$$

Очевидно полное несогласие уравнений (5.54) и (5.55), поэтому и уравнение (5.53) нельзя использовать для расчетов. Для давлений пара лантана над системой LaC_2—$C_{гр}$ из уравнений (5.52) и (5.55) получим:

$$\lg p_{La} = -26\,376/T + 5{,}618 \ (298\text{—}550\ \text{K});$$
$$\lg p_{La} = -26\,176/T + 5{,}254 \ (550\text{—}1134\ \text{K});$$
$$\lg p_{La} = -25\,958/T + 5{,}062 \ (1134\text{—}1193\ \text{K}); \qquad (5.56)$$
$$\lg p_{La} = -25\,519/T + 4{,}694 \ (1193\text{—}2000\ \text{K});$$
$$\lg p_{La} = -25\,508/T + 4{,}688 \ (2000\text{—}2500\ \text{K}).$$

ТАБЛИЦА 5.8

ПРИВЕДЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ LaC_2 ($\Delta H^\circ_{f,298} = -79\,496$ Дж/моль)

T, K	Φ''_{LaC_2}	Φ'_{La}	$2\Phi'_{C}$	$\Delta\Phi'_T$	$-\Delta G^\circ_T$	$-\lg a_{La}a^2_C$
298	71,174	56,902	11,464	2,208	80 333	14,073
550	85,360	61,128	14,937	9,295	84 608	8,035
1000	109,621	71,337	25,355	12,929	92 425	4,827
1193	121,470	75,354	29,877	16,239	98 869	4,329
1500	137,223	82,550	36,484	18,188	106 778	3,718
2000	156,900	91,755	46,024	19,121	117 738	3,075
2500	173,259	98,973	54,228	20,053	129 629	2,708

ТАБЛИЦА 5.9

ПРИВЕДЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ $LaC_{2(г)}$ [$D_0 = 1270$ кДж/моль; $(H_{298} - H_0)_{LaC_{2(г)}} = 10\,376$ Дж/моль]

T, K	$\Phi^\circ_{LaC_{2(г)}}$	$\Phi^\circ_{La_г}$	$2\Phi^\circ_{C_г}$	$\Delta\Phi^\circ_T$	ΔG°_T	$-\lg K'_{LaC_2}$
298	227,052	161,095	272,136	206,179	1 208 528	211,711
1800	340,963	204,701	348,814	212,552	887 406	25,750
2000	344,971	207,692	353,236	215,957	838 086	21,888
2500	358,853	214,157	362,604	217,908	725 230	15,152
2800	365,951	217,505	367,505	218,922	657 018	12,256

Результаты расчета атомизации газообразного дикарбида лантана по приведенным потенциалам представлены в табл. 5.9.

Для энергии Гиббса константы атомизации $LaC_{2(г)}$ по данным табл. 5.9 получим:

$$\Delta G^\circ_T = 1\,272\,246 - 213{,}80\,T \ (298\text{—}1800\ \text{K});$$
$$\Delta G^\circ_T = 1\,302\,110 - 230{,}39\,T \ (1800\text{—}2800\ \text{K});$$
$$\lg K'_{LaC_2} = -66\,450/T + 11{,}167 \ (298\text{—}1800\ \text{K}); \qquad (5.57)$$
$$\lg K'_{LaC_2} = -68\,010/T + 12{,}033 \ (1800\text{—}2800\ \text{K}).$$

Тогда как по усредненному уравнению (5.3) получили:

$$\lg K'_{LaC_2} = -67\,487/T + 13{,}535 \ (1000\text{—}3000\ \text{K}). \qquad (5.58)$$

По экспериментальным данным [46] в интервале температур 1900—2600 K получено

$$\lg p^\circ_{LaC_2} = -(33\,270 \pm 310)/T + 7{,}807 \pm 0{,}14). \qquad (5.59)$$

Давление пара дикарбида лантана можно рассчитать по уравнению:

$$\lg p^\circ_{LaC_2} = 2\lg p^\circ_C + \lg p_{La} - \lg K'_{LaC_2}. \qquad (5.60)$$

Подставляя в уравнение (5.60) данные из уравнений (5.16), (5.56) и (5.57) получим:

$$\lg p^{0}_{LaC_2} = -32\,154/T + 8{,}931 \qquad (5.61)$$

и вместо формулы (5.57) для константы K'_{LaC_2} по уравнению (5.58) получим

$$\lg p^{0}_{LaC_2} = -32\,677/T + 7{,}429. \qquad (5.62)$$

Результаты расчета $p^{0}_{LaC_2}$, например для 2500 K, приведены ниже:

Уравнение	(5.59)	(5.61)	(5.62)
$-\lg p^{0}_{LaC_2}$	5,500±0,26	3,93	5,64

Из этих данных следует, что результаты расчета по уравнению (5.62) константы атомизации дикарбида лантана хорошо согласуются с результатами экспериментов [46], поэтому уравнение (5.62) принято в дальнейших расчетах.

Для газообразного монокарбида лантана по энергии атомизации $D_0 = 502 \pm 60$ кДж/моль и уравнению (5.2) получим:

$$\lg K'_{LaC} = -26\,617/T + 6{,}194. \qquad (5.63)$$

Для LaC_4 по $D_0 = 2499$ кДж/моль и уравненню (5.4) получим:

$$\lg K'_{LaC_4} = -131\,659/T + 27{,}967. \qquad (5.64)$$

По экспериментальным данным [46] давление тетракарбида лантана в интервале 1900—2600 K получено в виде уравнения:

$$\lg p_{LaC_4} = -43\,010/T + 10{,}061. \qquad (5.65)$$

Отсюда по уравнению $\lg K'_{LaC_4} = 4\lg p^{\circ}_{C} + \lg p_{La} - \lg p_{LaC_4}$ получим

$$\lg K'_{LaC_4} = -131\,806/T + 27{,}179. \qquad (5.66)$$

Для дальнейших расчетов принимаем уравнение (5.66).

В системе La—C установлены также молекулы LaC_3, тепловой эффект образования которых из компонентов в стандартных состояниях $\Delta H_{f,0} = 795$ кДж/моль. Учитывая энергии сублимации углерода и лантана для энергии атомизации молекул LaC_3, получим:

$$D_{0\,LaC_3} = 3\Delta H_{f0C_г} + \Delta H_{f0La_г} - \Delta H_{f0LaC_{3(г)}};$$

$$D_{0,\,LaC_3} = 3 \cdot 711{,}185 + 430{,}343 - 794{,}96 = 1789{,}938 \text{ кДж/моль}.$$

По уравнению (1.38) для K'_{LaC_3} получим

$$\lg K'_{LaC_3} = -95\,080/T + 20{,}816 \text{ (1000—3000 K)}. \qquad (5.67)$$

Термодинамические константы химических соединений лантана с углеродом приведены в табл. 5.10.

Результаты расчета состава газовой фазы над системой LaC_2—$C_{гр}$ приведены в табл. 5.11.

Для общего давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

$$\lg \Sigma p = -26\,175/T + 5{,}257 \text{ (1000—2500 K)};$$

$$\lg \Sigma p = -35\,580/T + 9{,}019 \text{ (2500—3900 K)}; \qquad (5.68)$$

$$\lg p_{LaC} = -36\,560/T + 6{,}772 \text{ (1000—2500 K)};$$

$$\lg p_{LaC} = -36\,019/T + 6{,}556 \text{ (2500—3900 K)}; \qquad (5.69)$$

ТАБЛИЦА 5.10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА С УГЛЕРОДОМ

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1193	2000	2500	2670	3000	3900
$-\lg p^{0}_{La}$	68,774	15,978	12,368	4,988	2,808	2,255	1,355	—0,325
$-\lg a_{La} a^{2}_{C}$	14,074	4,940	4,328	3,078	2,708	2,614	2,462	2,177
$-\lg p_{La}$	82,848	20,918	16,696	8,066	5,516	4,869	3,817	1,852
$-\lg K'_{LaC}$	83,080	20,423	16,117	7,115	4,453	3,775	2,678	0,631
$-\lg K'_{LaC_2}$	212,818	53,952	43,034	20,209	13,460	11,741	8,961	3,769
$-\lg K'_{LaC_3}$	298,084	74,264	58,882	26,724	17,216	14,794	10,877	3,563
$-\lg K'_{LaC_4}$	414,900	104,627	83,304	38,724	25,543	22,187	16,756	6,617
$-\lg p^{\circ}_{C}$	117,603	29,293	23,222	10,526	6,789	5,842	4,305	1,459

ТАБЛИЦА 5.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ LaC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, K						
	1000	1193	2000	2500	2670	3000	3900
$-\lg p_{La}$	20,918	16,696	8,066	5,516	4,869	3,817	1,852
$-\lg p_{LaC}$	29,788	23,801	11,477	7,852	6,936	5,444	2,680
$-\lg p^{0}_{LaC_2}$	25,552	20,106	8,909	5,634	4,812	3,466	1,002
$-\lg p_{LaC_3}$	34,533	27,480	12,920	8,667	7,601	5,855	2,667
$-\lg p_{LaC_4}$	33,463	26,280	11,466	7,127	6,050	4,281	1,073
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	23,222	10,526	6,789	5,842	4,305	1,459
$-\lg p^{\circ}_{C_2}$	33,291	26,280	11,623	7,378	6,260	4,499	1,261
$-\lg p^{\circ}_{C_3}$	32,276	25,255	10,573	6,341	5,130	3,521	0,371
$-\lg p^{\circ}_{C_4}$	41,929	33,180	14,867	9,475	8,137	5,974	1,987
$-\lg p^{\circ}_{C_5}$	41,863	32,950	14,288	8,804	7,450	5,261	1,228
$-\lg \Sigma p$	20,918	16,696	8,005	5,213	4,402	3,026	0,104
Объемный состав, %:							
La	100,0	99,96	86,87	49,77	34,13	16,20	1,79
LaC	—	—	0,03	0,23	0,29	0,38	0,27
LaC_2	—	0,04	12,47	37,93	38,92	36,35	12,65
LaC_3	—	—	—	0,04	0,06	0,15	0,27
LaC_4	—	—	0,03	0,22	2,25	5,57	10,74
C	—	—	0,30	2,66	3,63	5,26	4,42
C_2	—	—	0,02	0,68	1,39	3,37	6,97
C_3	—	—	0,27	7,45	18,71	32,02	54,08
C_4	—	—	—	—	0,02	0,12	1,31
C_5	—	—	—	0,03	0,09	0,58	7,52
$\lg y$*	—8,254	—3,014	—1,181	—0,231	0,296	0,781	1,311

* Без LaC_2.

$$\lg p^{\circ}_{LaC_2} = -33\,197/T + 7{,}645 \;(1000-2500\text{ K});$$
$$\lg p^{\circ}_{LaC_2} = -32\,259/T + 7{,}269 \;(2500-3900\text{ K}); \qquad (5.70)$$
$$\lg p_{LaC_3} = -43\,110/T + 8{,}577 \;(1000-2500\text{ K});$$
$$\lg p_{LaC_3} = -41\,786/T + 8{,}047 \;(2500-3900\text{ K}); \qquad (5.71)$$
$$\lg p_{LaC_4} = -43\,893/T + 10{,}430 \;(1000-2500\text{ K});$$
$$\lg p_{LaC_4} = -42\,162/T + 9{,}738 \;(2500-3900\text{ K}). \qquad (5.72)$$

Температура кипения системы LaC_2—$C_{гр}$ составляет 3942 К. Для отношения углерода к лантану в газовой фазе по данным табл. 5.11 получим:

$$\lg y = -11\,772/T + 4{,}705. \qquad (5.73)$$

Отношение $y = \{C/La\} = 2$ при $T = 2673$ К. Следовательно, при температурах >2673 К испарение LaC_2 конгруэнтно. Для конгруэнтного испарения балансовое уравнение получим:

$$2p_{La} + p_{LaC} = p_C + p_{LaC_3} + 2p_{C_2} + 2p_{LaC_4} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5}.$$

После подстановки констант, выражая через p_C, получим

$$2A + \frac{A}{K'_{LaC}} p_C = \left(1 + \frac{A}{K'_{LaC_3}}\right) p_C^3 + 2\left(\frac{1}{K'_{C_2}} + \frac{A}{K'_{LaC_4}}\right) p_C^4 + \frac{3}{K'_{C_3}} p_C^5 + \frac{4}{K'_{C_4}} p_C^6 + \frac{5}{K'_{C_5}} p_C^7. \qquad (5.74)$$

После подстановки констант в уравнение (5.74) для 3000 и 3900 К соответственно получим:

$$10^{-12,126} + 10^{-9,749} p_C = 10^{0,012} p_C^3 + 10^{4,835} p_C^4 + 10^{9,869} p_C^5 + 10^{11,819} p_C^6 + 10^{16,982} p_C^7;$$

$$10^{-4,470} + 10^{-4,140} p_C = 10^{0,026} p_C^3 + 10^{2,360} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^5 + 10^{6,768} p_C^7.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида лантана приведены в табл. 5.12.

ТАБЛИЦА 5.12

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ ДИКАРБИДА ЛАНТАНА

Компоненты	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	$T = 3000$ К		$T = 3900$ К		$T = 4198$ К			
C	4,425	4,52	1,836	5,68	1,223	5,94	33657	6,794
C_2	4,739	2,19	2,015	3,76	1,370	4,24	35412	7,065
C_3	3,881	15,81	1,502	12,26	0,939	11,44	30927	6,428
C_4	6,454	0,04	3,495	0,12	2,795	0,16	38467	6,368
C_5	5,861	0,17	3,113	0,30	2,463	0,34	35724	6,047
La	3,577	31,84	1,099	31,01	0,513	30,51	32214	7,161
LaC	5,324	0,57	2,304	1,94	1,589	2,56	39260	7,763
LaC_2	3,466	41,11	1,002	38,77	0,419	37,90	32032	7,211
LaC_3	5,975	0,13	3,044	0,35	2,350	0,45	38103	6,726
LaC_4	4,521	3,62	1,826	5,81	1,187	6,46	35035	7,157
Σ	3,080	100,00	0,590	100,00	−0,0026	100,00	32370	7,710

Температура кипения дикарбида лантана 4198 К. Температурные зависимости давлений компонентов газовой фазы при диссоциации дикарбида лантана, приведенные в табл. 5.12, получены для рассмотренного интервала 3000—3900 К. Экстраполяция давлений компонентов газовой фазы на температуру кипения, полученную по экстраполяции уравнения для суммарного давления, показывает, что и при этой температуре конгруэнтность соблюдается, т. е. суммарный состав газовой фазы соответствует дикарбиду лантана.

Для активности углерода $a_C = p_C / p^{\circ}_C$ в продуктах диссоциации получим следующее уравнение:

$$\lg a_C = 3206/T - 1{,}189, \qquad (5.75)$$

из которого следует, что активность углерода в продуктах диссоциации дикарбида лантана равна 1 при температурах 2696 К, близкой к значению $T = 2673$ К, рассчитанному из данных равновесия системы LaC_2—$C_{гр}$.

Таким образом, температура конгруэнтного перехода дикарбида лантана очень близка к температуре плавления дикарбида и не исключено, что минимальная температура конгруэнтного испарения LaC_2 может быть и в области еще кристаллического состояния этого химического соединения.

4. СИСТЕМА Ce—C

Диаграмма состояния системы Ce—C приведена на рис. 5.6. Для конденсированных фаз карбидов церия имеются следующие данные об энергиях Гиббса для трех карбидов CeC, Ce_2C_3 и CeC_2:

CeC; $\Delta G^{\circ}_T = -116\,734 + 34{,}31\,T$ (815—940 *K*) [47];

Ce_2C_3; $\Delta G^{\circ}_T = -188\,280 - 14{,}64\,T$ (1071—1473 К) [26];

CeC_2; $\Delta G^{\circ}_T = -85\,228 - 26{,}99\,T$ (1071—2523 К) [26].

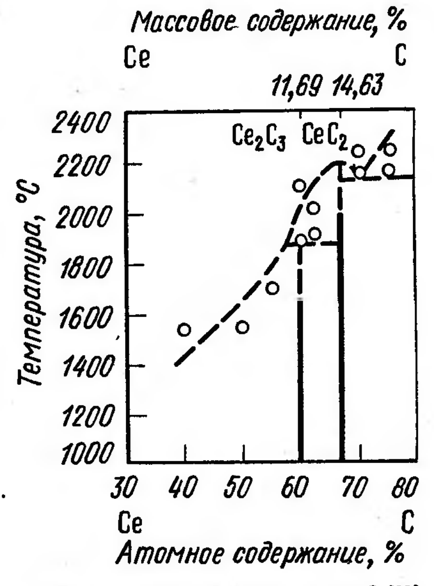


Рис. 5.6. Диаграмма состояния Ce—C [22]

Для монокарбида церия кроме того указаны $\Delta G^{\circ}_{f,298} = -125\,520$ Дж/моль, $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -133\,890$ Дж/моль и $\Delta S^{\circ}_{298} = 16{,}74$ Дж/(моль · К), а для Ce_2C_3 в интервале 1109—1208 К в работе [24] по данным [48] приведено уравнение:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -(427\,200 \pm 31\,190) + (184{,}81 \pm 27{,}11)\,T.$$

Из сравнения значений ΔG°_{T} для Ce_2C_3 по данным [26] и [48] видно их принципиальное различие по зависимости этого параметра от температуры, хотя абсолютные значения в указанном интервале температур и совпадают в пределах точности оценки этого параметра. Данные [48] не согласуются с значениями аналогичных параметров для других лантаноидов, поэтому вероятно являются ошибочными.

Для дикарбида церия по $\Delta H^{\circ}_{298} = -97\,069$ Дж/моль и приведенным термодинамическим потенциалам компонентов реакции получены уравнения:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -90\,530 - 20{,}96\,T \quad (298\text{—}1071\ \text{К});$$

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -84\,475 - 27{,}24\,T \quad (1071\text{—}2500\ \text{К});$$

откуда

$$\lg a_{Ce}\, a^{2}_{C} = -4728/T - 1{,}095 \quad (298\text{—}1071\ \text{К});$$

$$\lg a_{Ce}\, a^{2}_{C} = -4412/T - 1{,}423 \quad (1071\text{—}2500\ \text{К}). \qquad (5.76)$$

Эти уравнения удовлетворительно согласуются с данными [26]. Для насыщенного пара церия по данным [26]

$$\lg p^{\circ}_{Ce} = -21\,606/T + 5{,}839 \quad (1071\text{—}3700\ \text{К}). \qquad (5.77)$$

Для твердого церия давление насыщенного пара при $\Delta H_{s,298} = 422{,}75$ кДж/моль и приведенный потенциал можно определить по следующим выражениям:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = 421\,982 - 119{,}66\,T \quad (298\text{—}1071\ \text{К});$$

$$\lg p^{\circ}_{Ce} = -22\,040/T + 6{,}250 \quad (298\text{—}1071\ \text{К}). \qquad (5.78)$$

В системе Ce—C можно сопоставить равновесия смежных карбидов. Для равновесия CeC—Ce_2C_3 получим:

$$3CeC = Ce_2C_3 + Ce; \quad \Delta G^{\circ}_{T} = 161\,920 - 117{,}6\,T. \qquad (5.79)$$

Из энергии Гиббса реакции (5.79) следует, что карбид церия CeC стабилен лишь при температурах <1376 К, а при температурах >1376 К он диспропорционирует на церий и карбид Ce_2C_3.

Для равновесия Ce_2C_3—CeC_2 получим

$$2Ce_2C_3 = 3CeC_2 + Ce; \quad \Delta G^{\circ}_{T} = 119\,600 - 54{,}86\,T. \qquad (5.80)$$

Отсюда, если экстраполировать уравнение Гиббса для высоких температур, получим, что Ce_2C_3, в свою очередь, диспропорционирует при температурах ~2100 К. Таким образом, в системе Ce—C как и в других системах лантаноидов наиболее стабилен дикарбид церия.

В газообразном состоянии установлены три химические соединения церия с углеродом CeC, CeC_2 и CeC_4. Учитывая энергию атомизации CeC $D_0 = 451\,870 \pm 29\,300$ Дж/моль, для константы по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{CeC} = -23\,998/T + 6{,}076. \qquad (5.81)$$

По экспериментальным данным [49] для интервала 1990—2300 К

$$\lg p_{Ce} = -(25\,100 \pm 720)/T + (5{,}49 \pm 0{,}34);$$

$$\lg p_{CeC_2} = -(31\,800 \pm 760)/T + (8{,}21 \pm 0{,}35).$$

Используя эти уравнения и выражение (5.16), получим:

$$\lg K'_{CeC_2} = 2\lg p^{\circ}_{C} + \lg p_{Ce} - \lg p_{CeC_2} = -67\,954/T + 13{,}556. \qquad (5.82)$$

Согласно уравнению (5.82) $D_{0,CeC_2} = 1279$ кДж/моль, что близко к значению $D_0 = 1270$ кДж/моль. Более того, при $D_{0,CeC_2} = 1279$ кДж/моль по уравнению (5.3) получим

$$\lg K'_{CeC_2} = -67\,954/T + 13{,}557, \qquad (5.83)$$

что совпадает с уравнением (5.82).

По уравнению (5.4) и $D_{0,CeC_4} = 2544$ кДж/моль [49] получим:

$$\lg K'_{CeC_4} = -134\,998/T + 28{,}051. \qquad (5.84)$$

Используя уравнения (5.16), (5.76), (5.77) и (5.84), рассчитаем давление CeC_4 над системой CeC_2—$C_{гр}$:

$$\lg p_{CeC_4} = 4\lg p^{\circ}_{C} + \lg p^{\circ}_{Ce} + \lg a_{Ce} - \lg K'_{CeC_4};$$

$$\lg p_{CeC_4} = -40\,348/T + 8{,}937. \qquad (5.85)$$

По экспериментальным данным [49]

$$\lg p_{CeC_4} = -(38\,800 \pm 5000)/T + (9{,}6 \pm 2{,}2). \qquad (5.86)$$

Из сравнения видно, что уравнения (5.85) и (5.86) удовлетворительно согласуются.

Как уже отмечалось, в системе Ce—C можно рассмотреть не только равновесие CeC_2—$C_{гр}$, но и другие равновесия, в частности Ce—Ce_2C_3 (>1380 К), Ce_2C_3—CeC_2. В табл. 5.13 приведены активности углерода и церия в указанных системах.

ТАБЛИЦА 5.13

АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА И ЦЕРИЯ ПРИ РАВНОВЕСИЯХ
Ce_2C_3—Ce, Ce_2C_3—CeC_2 и CeC_2—$C_{гр}$

T, К	$-\lg a_C$	$-\lg a_{Ce}$	$-\lg a_C$	$-\lg a_{Ce}$	$-\lg a_C$
	Ce—Ce_2C_3	Ce_2C_3—CeC_2		CeC_2—$C_{гр}$	
1500	2,44	1,510	1,686	12,942	0,00
2000	1,894	0,458	1,666	8,600	0,00
2340	(1,656)	0,00	1,656	6,706	0,00
2500	(1,566)	0,00	1,653	5,994	0,00
3000	(1,348)	0,00	1,645	4,257	0,00

При ≥2340 К фаза Ce_2C_3 диссоциирует и в равновесии находится CeC_2 с твердым или жидким раствором углерода в церии, активность которого условно принята равной 1.

Термодинамические константы компонентов системы Ce—C приведены в табл. 5.14, а в табл. 5.15 результаты расчетов равновесия в системе CeC_2—$C_{гр}$.

Для суммарного давления и основных компонентов газовой фазы над системой получим следующие уравнения:

$$\lg \Sigma p = -26\,830/T + 5{,}193 \quad (1071\text{—}2500\ \text{К});$$

$$\lg \Sigma p = -37\,363/T + 9{,}406 \quad (2500\text{—}3900\ \text{К}); \qquad (5.87)$$

ТАБЛИЦА 5.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ce—C

Параметры	Температура, К						
	298	1071	1500	2000	2500	3000	3900
$-\lg p^{\circ}_{Ce}$	67,673	14,332	8,565	4,964	2,803	1,363	—0,299
$-\lg a^2_{Ce}a^3_C$	—	9,947	7,321	(5,682)	—	—	—
$-\lg a_{Ce}a^2_C$	16,953	5,526	4,364	3,629	3,188	2,894	2,554
$-\lg K'_{CeC}$	74,414	16,331	9,923	5,923	3,523	1,923	0,077
$-\lg K'_{CeC_2}$	214,362	49,892	31,746	20,420	13,625	9,094	3,867
$-\lg K'_{CeC_4}$	424,735	97,998	61,948	39,448	25,948	16,948	6,564

ТАБЛИЦА 5.15

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ CeC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К					
	1071	1500	2000	2500	3000	3900
$-\lg p_{Ce}$	19,858	12,929	8,593	5,991	4,257	2,255
$-\lg p^{\circ}_C$	26,806	16,772	10,526	6,789	4,305	1,459
$-\lg p_{CeC}$	30,333	19,778	13,196	9,257	6,639	3,677
$-\lg p^{\circ}_{CeC_2}$	23,578	14,727	9,255	5,943	3,773	1,307
$-\lg p_{CeC_4}$	29,084	18,069	11,249	7,197	4,529	1,529
$-\lg p^{\circ}_{C_2}$	30,417	18,813	11,623	7,378	4,499	1,261
$-\lg p^{\circ}_{C_3}$	29,400	17,751	10,573	6,341	3,521	0,371
$-\lg p^{\circ}_{C_4}$	38,344	23,797	14,867	9,475	5,974	1,987
$-\lg p^{\circ}_{C_5}$	38,211	23,406	14,288	8,804	5,261	1,228
$-\lg \Sigma p$	19,858	12,922	8,499	5,539	3,192	0,174
Объемный состав, %:						
Ce	99,98	98,42	80,45	35,35	8,61	0,83
CeC	—	—	—	0,02	—0,04	0,03
CeC_2	0,02	1,56	17,52	39,49	26,23	7,37
CeC_4	—	—	0,18	2,20	4,60	4,42
C	—	0,02	0,94	5,63	7,71	5,19
C_2	—	—	0,08	1,45	4,93	8,19
C_3	—	—	0,84	15,79	46,87	63,59
C_4	—	—	—	0,01	0,16	1,54
C_5	—	—	—	0,06	0,85	8,84
$\lg y$	—6,940	—3,686	—1,307	0,238	1,137	1,725

$\lg p_{Ce} = -25\,983/T + 4,402$ (1071—2500 K);

$\lg p_{Ce} = -26\,018/T + 4,416$ (2500—3900 K); (5.88)

$\lg p_{CeC} = -39\,490/T + 6,539$ (1071—2500 K);

$\lg p_{CeC} = -38\,860/T + 6,287$ (2500—3900 K); (5.89)

$\lg p^{\circ}_{CeC_2} = -33\,043/T + 7,274$ (1071—2500 K);

$\lg p^{\circ}_{CeC_2} = -32\,286/T + 6,971$ (2500—3900 K); (5.90)

$\lg p_{CeC_4} = -41\,010/T + 9,207$ (1071—2500 K);

$\lg p_{CeC_4} = -39\,474/T + 8,592$ (2500—3900 K). (5.91)

Температура кипения системы CeC_2—$C_{гр}$ равна 3969 K. Уравнения (5.90) и (5.91) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [49].

Отношение {C/Ce}=y (без учета CeC_2) интенсивно увеличивается с повышением температуры и в интервале 2500—3000 K это отношение становится больше, чем в конденсированной фазе дикарбида церия, т. е.>2. Для отношения {C/Ce}=y по данным табл. 5.15 получим:

$\lg y = -16\,485/T + 6,832$ (2500—3000 K) (5.92)

$y = 2$ при $T = 2524$ K.

Следовательно, при температурах >2524 K испарение дикарбида церия приобретает конгруэнтный характер. Балансовое уравнение для расчета конгруэнтного перехода дикарбида церия аналогично предыдущим с учетом в газовой фазе Ce, CeC, CeC_4, C, C_2, C_3, C_4 и C_5 для температур 3000 и 3900 K получим следующие:

$$3000\ K;\ 10^{-12,566} + 10^{-10,944}p_C = p_C^3 + 10^{4,698}p_C^4 + 10^{9,869}p_C^5 + 10^{11,819}p_C^5 + 10^{16,952}p_C^7;$$

$$3900\ K;\ 10^{-4,873} + 10^{-5,097}p_C = p_C^3 + 10^{2,146}p_C^4 + 10^{4,483}p_C^5 + 10^{4,453}p_C^5 + 10^{6,768}p_C^7.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида церия приведены в табл. 5.16, по данным которой при 3000 и 3900 K рассчитаны уравнения для парциальных давлений и суммарного давления газовой фазы. Температура кипения, рассчитанная по уравнению для суммарного давления при испарении дикарбида церия, получена равной 4353 K. Для этой температуры рассчитаны давления и состав газовой фазы.

ТАБЛИЦА 5.16

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ CeC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	T=3000 K		T=3900 K		T=4353 K			
Компоненты:								
Ce	3,841	32,79	1,346	33,03	0,480	32,89	32435	6,971
CeC	6,431	0,08	3,183	0,48	2,056	0,87	42224	7,644
CeC_2	3,773	38,36	1,307	36,14	0,452	35,09	32058	6,913
CeC_4	4,945	2,58	2,438	2,67	1,568	2,68	32591	5,919
C	4,513	6,98	1,914	8,93	1,013	9,65	33787	6,749
C_2	4,913	2,78	2,171	4,95	1,230	5,85	35646	6,959
C_3	4,145	16,28	1,736	13,46	0,900	12,51	31317	6,294
C_4	6,806	0,04	3,807	0,11	2,766	0,17	38987	6,190
C_5	6,301	0,11	3,503	0,23	2,532	0,29	36374	5,824
Σ	3,357	100,0	0,865	100,0	—0,003	100,00	32396	7,442
$-\lg a$	0,208	—	0,455	—	0,541	—	—	—

Как видно из табл. 5.16, суммарное давление, рассчитанное по сумме давлений отдельных компонентов, равно 1 атм и состав газовой фазы соответствует условию конгруэнтности испарения дикарбида. В табл. 5.16 приведены также значения активности углерода в системе. Экстраполяция уравнения $\lg a_C = 3211/T - 1{,}278$ на более низкие температуры дает $a_C = 1$ при 2512 К, что практически совпадает с ранее полученным результатом по уравнению (5.92).

5. СИСТЕМА Pr—C

В конденсированном состоянии в системе Pr—C установлено два карбида Pr_2C_3 и PrC_2. Температура плавления карбида Pr_2C_3 составляет 1830 К, карбида PrC_2 — 2808 К. Температура плавления празеодима составляет 1204 К, кипения — 3785 К [24, 39]. Тепловой эффект сублимации празеодима $\Delta H_{s,298} = 372{,}750$ кДж/моль. Для насыщенного пара празеодима получены следующие уравнения:

$$\lg p^0_{Pr} = -19\,390/T + 5{,}783\ (298-1068\ K);$$

$$\lg p^0_{Pr} = -18\,957/T + 5{,}377\ (1068-1204\ K); \qquad (5.93)$$

$$\lg p^0_{Pr} = -18\,305/T + 4{,}836\ (1204-3785\ K).$$

При выводе уравнения (5,93) для высокотемпературного интервала учтена температура кипения празеодима 3785 К. Для Pr_2C_3 в работе [24] по данным [48] для интервала 1052—1170 К приведена $\Delta G^0_T = -(423\,430 \pm \pm 20\,320) + (195{,}77 \pm 18{,}16)T$. Однако, как и для карбида церия Ce_2C_3, это уравнение следует считать ошибочным.

Для дикарбида празеодима с учетом $\Delta H_{f,298} = -84\,517$ кДж/моль и таблиц приведенных потенциалов компонентов реакции при его образовании получим:

$$Pr_{тв} + 2C = PrC_2;\ \Delta G^0_T = -76\,417 - 27{,}28\,T\ (298-1408\ K);$$

$$Pr_{тв} + 2C = PrC_2;\ \Delta G^0_T = -73\,417 - 29{,}41\,T\ (1408-2808\ K); \qquad (5.94)$$

Для константы $K = a_{Pr} a^2_C$ из уравнений (5.94) получим:

$$\lg a_{Pr} a^2_C = -3991/T - 1{,}425\ (298-1408\ K);$$

$$\lg a_{Pr} a^2_C = -3835/T - 1{,}536\ (1408-2808\ K). \qquad (5.95)$$

Из уравнений (5.93) и (5.95) для давления пара празеодима над системой PrC_2—$C_{гр}$ получим:

$$\lg p_{Pr} = -23\,381/T + 4{,}358\ (298-1068\ K);$$

$$\lg p_{Pr} = -22\,948/T + 3{,}952\ (1068-1204\ K);$$

$$\lg p_{Pr} = -22\,296/T + 3{,}411\ (1204-1408\ K); \qquad (5.96)$$

$$\lg p_{Pr} = -22\,140/T + 3{,}300\ (1408-2808\ K).$$

В газообразном состоянии в данной системе идентифицированы PrC_2 и PrC_4. Не исключена вероятность образования и других газообразных молекул: PrC и PrC_3, но как следует из предыдущего анализа систем лантана и церия, они появляются при повышенных температурах лишь в малых количествах, поэтому не определяют характера испарения карбидов.

Энергия атомизации газообразных карбидов PrC_2 и PrC_4 соответственно равна $D_{0,PrC_2} = 1261$ и $D_{0,PrC_4} = 2509$ кДж/моль. Для констант атомизации по уравнениям (5.3) и (5.4) соответственно получим:

$$\lg K'_{PrC_2} = -67\,019/T + 13{,}519\ (1000-3000\ K); \qquad (5.97)$$

$$\lg K'_{PrC_4} = -133\,176/T + 27{,}969\ (1000-3000\ K) \qquad (5.98)$$

Результаты расчета для условий равновесия системы PrC_2—$C_{гр}$ приведены в табл. 5.17. Для насыщенного пара углерода в табл. 5.17 приведены суммарные давления молекул углерода $\Sigma p^0_{C_x}$, атомов углерода p^0_C, суммарное давление молекул углерода, приведенное к одноатомному газу Σp^0_C. Кроме того, в табл. 5.17 приведены соотношения суммарного числа атомов углерода и празеодима без учета $p^0_{PrC_2}$: $y = (\Sigma p^0_C + 4p_{PrC_4})/(p_{Pr} + p_{PrC_4})$.

При $y = 2$ и более испарение дикарбида PrC_2 приобретает конгруэнтный характер. Для рассматриваемой системы получим:

$$\lg y = -18\,895/T + 7{,}376\ (2500-2808\ K). \qquad (5.99)$$

По уравнению (5.99) $y = 2$ при $T = 2670$ К.

Для давления основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой PrC_2—C получим следующие уравнения:

$$\lg p^0_{PrC_2} = -31\,329/T + 7{,}072\ (298-1408\ K);$$

$$\lg p^0_{PrC_2} = -30\,022/T + 6{,}145\ (1408-2808\ K); \qquad (5.100)$$

$$\lg p^0_{PrC_2} = -29\,253/T + 5{,}871\ (2808-3900\ K);$$

$$\lg p_{PrC_4} = -40\,205/T + 9{,}079\ (298-1408\ K); \qquad (5.101)$$

ТАБЛИЦА 5.17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ СИСТЕМЫ PrC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1408	2000	2500	2808	3000	3900
$-\lg K_{PrC_2}$	211,264	52,500	34,080	19,991	13,289	10,348	8,821	3,665
$-\lg K_{PrC_4}$	418,705	105,207	66,616	38,619	25,301	19,458	16,423	6,179
$-\lg p_{Pr}$	74,062	19,023	12,424	7,770	5,556	4,585	4,080	2,377
$-\lg p^0_C$	117,603	29,293	18,417	10,523	6,789	5,155	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	117,603	29,293	18,242	10,224	6,172	4,356	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p^0_C$	117,603	29,292	18,073	9,933	5,770	3,935	2,982	—0,234
$-\lg p^0_{PrC_2}$	98,004	24,109	15,178	8,825	5,844	4,547	3,869	1,630
$-\lg p_{PrC_4}$	125,769	30,988	19,476	11,243	7,409	5,747	4,877	2,034
$-\lg \Sigma p$	74,062	19,023	12,423	7,732	5,308	3,999	3,208	0,208
Объемный состав, %:								
Pr	100,0	100	99,83	91,58	56,45	25,94	13,44	0,69
PrC_2	—	—	0,17	8,07	29,09	28,31	21,85	3,83
PrC_4	—	—	—	0,03	0,79	1,79	2,14	1,51
ΣC_x	—	—	—	0,32	13,67	43,96	62,57	95,13
C	—	—	—	0,16	3,30	6,98	8,01	6,50
ΣC	—	—	—	0,63	34,49	115,87	168,41	280,10
y	$10^{-43,541}$	$10^{-10,260}$	$10^{-5,616}$	0,008	0,658	4,437	11,36	130,0
$\lg y$	—43,541	—10,260	—5,616	—2,087	—0,182	0,647	1,055	2,114

3 Зак. 523

$$\lg p_{PrC_4} = -38\,771/T + 8,060\ (1408 - 2808\ K);$$
$$\lg p_{PrC_4} = -37\,236/T + 7,514\ (2808 - 3900\ K);$$
$$\lg \Sigma p = -23\,315/T + 3,920\ (298 - 1408\ K);$$
$$\lg \Sigma p = -23\,790/T + 4,473\ (1408 - 2808\ K); \qquad (5.102)$$
$$\lg \Sigma p = -38\,018/T + 9,540\ (2808 - 3900\ K).$$

Из табл. 5.17 следует, что при температурах $\leqslant 2000$ К почти единственным компонентом газовой фазы является празеодим с примесью молекул дикарбида. При повышении температуры интенсивно увеличивается паровая фаза углерода и дикарбида празеодима. Последняя имеет максимальное содержание при 2500—2800 К. Температура кипения системы по уравнению (5.102) составляет 3985 К.

Конгруэнтное испарение дикарбида празеодима аналогично предыдущим рассчитываем по уравнениям:

$$3000\ К;\ 10^{-12,389} = p_C^3 + 10^{4,563} p_C^4 + 10^{9,869} p_C^5 + 10^{11,819} p_C^6 + 10^{16,952} p_C^7;$$

$$3900\ К;\ 10^{-4,994} = p_C^3 + 10^{2,018} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^6 + 10^{6,768} p_C^7.$$

Результаты расчетов, а также уравнения для парциальных давлений компонентов газовой фазы и суммарного давления приведены в табл. 5.18. Температура кипения дикарбида празеодима составляет 4492 К. В табл. 5.18 приведены давления компонентов газовой фазы, рассчитанные для температуры кипения. Суммарное давление, рассчитанное для компонентов, незначительно отличается от 1 атм.

ТАБЛИЦА 5.18

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PrC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
Компоненты:	$T = 3000$ K		$T = 3900$ K		$T = 4492$ K			
Pr	3,743	38,86	1,425	39,18	0,406	38,49	30134	6,302
PrC_2	3,869	29,08	1,630	24,44	0,647	22,09	29107	5,833
PrC_4	5,215	1,31	2,986	1,07	2,007	0,96	28964	4,441
C	4,473	7,24	1,935	12,10	0,820	14,84	32994	6,525
C_2	4,836	3,14	2,222	6,25	1,074	8,26	33982	6,491
C_3	4,028	20,16	1,799	16,56	0,820	14,84	28977	5,631
C_4	6,676	0,04	3,889	0,14	2,665	0,22	36231	5,401
C_5	6,113	0,17	3,606	0,26	2,504	0,30	32591	4,751
Σ	3,333	100,0	1,018	100,0	−0,008	100,0	30095	6,699
$-\lg a_C$	0,168	—	0,476	—	0,612	2,08	−4004	−1,503

Активность углерода в продуктах диссоциации PrC_2 выражена уравнением $\lg a_C = 4004/T - 1,503$. В результате экстраполяции этого уравнения на $a_C = 1$ получим температуру начала конгруэнтного испарения карбида 2664 К, что совпадает с вычисленной ранее из равновесных данных в системе $PrC_2 - C_{гр}$.

6. СИСТЕМА Nd—C

Для давления насыщенного пара неодима по данным о приведенных потенциалах и теплоте сублимации при 298 К [24] получим следующие уравнения:

$$\lg p^\circ_{Nd} = -17\,013/T + 5,848\ (298 - 1289\ K);$$
$$\lg p^\circ_{Nd} = -15\,795/T + 4,904\ (1289 - 2000\ K); \qquad (5.103)$$
$$\lg p^\circ_{Nd} = -14\,918/T + 4,465\ (2000 - 3341\ K).$$

Для энергии Гиббса образования дикарбида неодима из компонентов в стандартных состояниях по данным [24] при $\Delta H^\circ_{f,298} = -62,76$ кДж/моль получим:

$$\Delta G^\circ_T = -49\,150 - 31,50T\ (298 - 1289\ K);$$
$$\Delta G^\circ_T = -49\,263 - 31,40\ T\ (1289 - 1423\ K); \qquad (5.104)$$
$$\Delta G^\circ_T = -52\,690 - 28,99T\ (1423 - 2500\ K)$$

или для констант $K = a_{Nd} a_C^2$ получим:

$$\lg a_{Nd} a_C^2 = -2567/T - 1,645\ (298 - 1289K);$$
$$\lg a_{Nd} a_C^2 = -2573/T - 1,640\ (1289 - 1423\ K); \qquad (5.105)$$
$$\lg a_{Nd} a_C^2 = -2752/T - 1,514\ (1423 - 2500\ K).$$

Из уравнений (5.103) и (5.105) для давления пара неодима получим:

$$\lg p_{Nd} = -18\,547/T + 3,390\ (1423 - 2000\ K);$$
$$\lg p_{Nd} = -17\,670/T + 2,951\ (2000 - 2500\ K). \qquad (5.106)$$

По данным [22] для системы NdC_2—C получено: $\lg p_{Nd} = -19\,700/T + 3,57$ (1670—2330 К). Это уравнение удовлетворительно согласуется с уравнением (5.106). В работе [50] получено:

$$\lg (p_{NdC_2}/p_{Nd}) = -10\,850/T + 3,50\ (1670 - 2330\ K). \qquad (5.107)$$

Из уравнений (5.106) и (5.107) получим:

$$\lg p^\circ_{NdC_2} = -29\,397/T + 6,890\ (1670 - 2000\ K);$$
$$\lg p^\circ_{NdC_2} = -28\,520/T + 6,455\ (2000 - 2300\ K). \qquad (5.108)$$

Константу атомизации газообразного NdC_2 можно рассчитать по уравнениям:

$$\lg K'_{NdC_2} = 2\lg p^\circ_C + \lg p_{Nd} - \lg p^\circ_{NdC_2};$$

$$\lg K'_{NdC_2} = 2p^\circ_C - \lg (p^\circ_{NdC_2}/p_{Nd}).$$

Подставляя $\lg p^\circ_C$ по уравнению (5.16) и p_{NdC_2}/p_{Nd} по уравнению (5.107) получим:

$$\lg K'_{NdC_2} = -63\,804/T + 12,776\ (1670 - 2330\ K). \qquad (5.109)$$

Вместе с тем, учитывая энергию атомизации $D_{0,NdC_2} = 1217,5$ кДж/моль, по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{NdC_2} = -64\,747/T + 13,417\ (1000 - 3000\ K). \qquad (5.110)$$

Очевидно вполне удовлетворительная сходимость. Для тетракарбидных молекул неодима энергии атомизации 2498 кДж/моль и для константы атомизации по уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{NdC_4} = -131\,600/T + 27,973\ (1000 - 3000\ K). \qquad (5.111)$$

Результаты расчета равновесия системы NdC_2—C приведены в табл. 5.19, в которой, с целью выявления конгруэнтности, приведены также соотноше-

ТАБЛИЦА 5.19

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ NdC_2—$C_{гр}$

Пара-метры	Температура, К							
	298	1289	1423	2000	2500	3000	3400	3900
$-\lg K'_{NdC_2}$	203,746	36,813	32,083	18,957	12,482	8,165	5,626	3,185
$-\lg K'_{NdC_4}$	413,416	74,122	64,508	37,827	24,667	15,894	10,733	5,771
$-\lg p_{Nd}$	61,469	10,986	9,644	5,800	4,089	2,939	2,246	1,580
$-\lg p^0_C$	117,603	20,878	18,136	10,526	6,789	4,305	2,849	1,459
$-\lg p^0_{NdC_2}$	92,929	15,929	13,833	7,895	5,184	3,384	2,318	1,313
$-\lg p_{NdC_4}$	118,465	20,376	17,680	10,077	6,576	4,265	2,909	1,645
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	117,603	20,868	18,109	10,224	6,172	3,412	1,790	0,235
$-\lg \Sigma p$	61,469	10,986	9,644	5,796	4,051	2,699	1,554	0,168
$-\lg \Sigma p_C$	117,603	20,849	18,063	9,933	5,770	2,982	1,339	−0,234
Объемный состав, %:								
Nd	100,00	99,999	99,993	99,19	91,59	57,52	20,32	3,87
NdC_2	—	0,001	0,007	0,80	7,36	20,65	17,21	7,16
NdC_4	—	—	—	0,005	0,30	2,91	4,41	3,33
ΣC_x	—	—	—	0,004	0,75	18,92	58,06	85,64
C	—	—	—	0,002	0,18	2,47	7,36	5,11
ΣC	—	—	—	0,007	1,91	52,11	164,00	252,17
$\lg y$*	−55,944	−8,753	−7,391	−3,560	−1,470	−0,023	0,866	1,567

* Без NdC_2.

ния суммарных содержаний углерода и неодима в газовой фазе. Для интервала 3000—3400 К для этих соотношений получим:

$$\lg y = -21\,496/T + 7{,}189. \qquad (5.112)$$

Из уравнения (5.112) следует, что при $y = 2$ $T = 3120$ К. Отсюда следует, что в системе NdC_2—C конгруэнтность дикарбида возможна лишь при температурах существенно более высоких, чем для пяти ранее рассмотренных систем лантаноидов с углеродом.

Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой NdC_2—C получим:

$$\lg\Sigma p = \lg p_{Nd} = -19\,547/T + 4{,}093\ (298\text{—}1423\ К); \qquad (5.113)$$

$$\lg p^0_{NdC_2} = -29\,833/T + 7{,}132\ (298\text{—}1423\ К);$$

$$\lg p^0_{NdC_2} = -28\,569/T + 6{,}244\ (1423\text{—}2500\ К); \qquad (5.114)$$

$$\lg p^0_{NdC_2} = -26\,959/T + 5{,}599\ (2500\text{—}3900\ К);$$

$$\lg p_{NdC_4} = -38\,014/T + 9{,}034\ (298\text{—}1423\ К);$$

$$\lg p_{NdC_4} = -36\,678/T + 8{,}095\ (1423\text{—}2500\ К); \qquad (5.115)$$

$$\lg p_{NdC_4} = -34\,340/T + 7{,}160\ (2500\text{—}3900\ К);$$

$$\lg \Sigma p^0_{C_x} = -37\,527/T + 8{,}263\ (298\text{—}1423\ К);$$

$$\lg \Sigma p^0_{C_x} = -39\,430/T + 9{,}600\ (1423\text{—}2500\ К); \qquad (5.116)$$

$$\lg \Sigma p^0_{C_x} = -41\,347/T + 10{,}367\ (2500\text{—}3900\ К);$$

$$\lg \Sigma p = -18\,475/T + 3{,}339\ (1423\text{—}2500\ К);$$

$$\lg \Sigma p = -27\,042/T + 6{,}699\ (2500\text{—}3400\ К); \qquad (5.117)$$

$$\lg \Sigma p = -36\,757/T + 9{,}190\ (3400\text{—}3900\ К).$$

Температура кипения системы по уравнению (5.117) составляет 4000 К Функция суммарного давления газовой фазы как и для других компонентов не является линейной. Об этом свидетельствуют существенные различия зависимости параметров для разных температур. Конгруэнтные испарения неодима рассчитываем по аналогичному для предыдущей системы уравнению для температур 3400 и 3900 К. Расчетные для p_C уравнения получим:

$$3400\ К;\ 10^{-7{,}644} = p_C^3 + 10^{3{,}425} p_C^4 + 10^{7{,}126} p_C^5 + 10^{8{,}061} p_C^6 + 10^{11{,}760} p_C^7;$$

$$3900\ К;\ 10^{-4{,}197} = p_C^3 + 10^{2{,}101} p_C^4 + 10^{4{,}483} p_C^5 + 10^{4{,}453} p_C^6 + 10^{6{,}768} p_C^7.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 5.20. Температура кипения дикарбида 4270 К и состав газовой фазы при температуре кипении получены экстраполяцией. Суммарное давление компонентов газовой фазы соответствует 1 атм, но отношение {C/Nd} несколько меньше 2. Температура при $a_C = 1$ по расчету в табл. 5.20 равна 3116 К, т. е. совпадает с оценкой по уравнению (5.112).

ТАБЛИЦА 5.20

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ NdC_2

Пара-метры	$\lg p_i$	i, %	$\lg p_i$	i, %	$\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T+B$	
							$-A$	B
Компоненты:	$T=3400$ К		$T=3900$ К		$T=4270$ К			
Nd	1,989	44,64	0,964	44,18	0,360	43,38	27183	6,006
NdC_2	2,318	20,88	1,314	19,73	0,723	18,81	26626	5,513
NdC_4	3,167	2,96	2,261	2,23	1,727	1,86	24027	3,900
C	2,978	4,58	1,767	6,95	1,053	8,80	32116	6,468
C_2	3,100	3,46	1,877	5,40	1,157	6,92	32434	6,439
C_3	2,283	22,68	1,296	20,57	0,714	19,20	26175	5,416
C_4	4,450	0,15	3,219	0,24	2,493	0,32	32646	5,152
C_5	3,826	0,65	2,768	0,70	2,145	0,71	28058	4,426
Σ	1,639	100,0	0,609	100,0	−0,0027	100,0	27316	6,395
$-\lg a_C$	0,128	—	0,308	—	(0,414)	—	−4774*	−1,532

* $\lg a_C = 4774/T - 1{,}574$.

7. СИСТЕМА Pm—C

Температура плавления прометия составляет 1204 К и кипения 3785 К [39]. Интерполируя тепловой эффект испарения и сублимации для насыщенного пара прометия получим:

$$\lg p^0_{Pm} = -17\,146/T + 5{,}567\ (298\text{—}1204\ К); \qquad (5.118)$$

$$\lg p^0_{Pm} = -15\,996/T + 4{,}612\ (1204-2000\ K); \qquad (5.118)$$

$$\lg p^0_{Pm} = -14\,358/T + 3{,}793\ (2000-3785\ K).$$

Данные для карбидов прометия отсутствуют. Для дикарбида в конденсированном состоянии по интерполяции энергии Гиббса между неодимом и самарием получим:

$$\Delta G^0_f = -70\,400 - 21{,}63\ T (1204-3785\ K);$$

$$\lg a_{Pm} a^2_C = -3677/T - 1{,}130\ (1204-3785\ K). \qquad (5.119)$$

Энергия атомизации молекул PmC_2 по результатам интерполяции составляет 1160 кДж/моль и по уравнению (5.3) для константы атомизации

$$\lg K'_{PmC_2} = -61\,718/T + 13{,}280. \qquad (5.120)$$

Для отношения p_{PmC_2}/p_{Pm} по уравнению $\lg(p_{PmC_2}/p_{Pm}) = 2\lg p^0_C - \lg K'_{PmC_2}$ получим: $\lg(p_{PmC_2}/p_{Pm}) = -12\,936/T + 2{,}996$.

Образование тетракарбида в газовой фазе не учитываем, так как в системе Sm—C он уже не обнаружен. Результаты расчета равновесия системы PmC_2—C приведены в табл. 5.21.

ТАБЛИЦА 5.21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pm—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ PmC_2—$C_{гр}$ И ДИССОЦИАЦИИ PmC_2

Параметры	Температура, К						
	1204	2000	2500	3000	3900	3000	3900
	Равновесие PmC_2—$C_{гр}$					*Диссоциация PmC_2*	
$-\lg K'_{PmC_2}$	37,981	17,579	11,407	7,293	2,545	—	—
$-\lg p^0_{Pm}$	8,674	3,386	1,950	0,993	−0,111	—	—
$-\lg a_{Pm} a^2_C$	4,184	2,969	2,601	2,356	2,073	—	—
$-\lg p_{Pm}$	12,858	6,355	4,551	3,349	1,962	3,381	1,194
$-\lg p_C$	22,944	10,526	6,789	4,305	1,459	4,339	1,843
$-\lg p_{C_2}$	25,948	11,623	7,378	4,499	1,261	4,567	2,029
$-\lg p_{C_3}$	24,923	10,573	6,341	3,521	0,371	3,623	1,523
$-\lg p_{C_4}$	32,766	14,867	9,475	5,974	1,987	6,110	3,523
$-\lg p_{C_5}$	32,528	14,288	8,804	5,261	1,228	5,431	3,148
$-\lg p_{PmC_2}$	20,765	9,828	6,721	4,766	2,335	4,766	2,335
$-\lg \Sigma p$	12,858	6,355	4,538	3,069	0,222	3,126	0,909
Объемный состав, %:							
Pm	100,00	99,96	97,06	52,43	1,82	55,55	51,90
PmC_2	—	0,03	0,66	2,00	0,77	2,29	3,75
C	—	0,007	0,56	5,80	5,79	6,12	11,64
C_2	—	—	0,14	3,71	9,14	3,62	7,59
C_3	—	0,006	1,57	35,29	70,91	31,82	24,30
C_4	—	—	—	0,13	1,72	0,10	0,24
C_5	—	—	0,01	0,64	9,86	0,50	0,58
$\lg y$*	−10,062	−3,585	−1,233	0,370	2,207	0,303	0,300

* Без PmC_2

Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой PmC_2—C получим:

$$\lg p_{Pm} = -19\,263/T + 3{,}154\ (1204-2500\ K);$$

$$\lg p_{Pm} = -18\,031/T + 2{,}661\ (2500-3900\ K); \qquad (5.121)$$

$$\lg p^0_{PmC_2} = -32\,618/T + 6{,}326\ (1204-2500\ K);$$

$$\lg p^0_{PmC_2} = -30\,545/T + 5{,}497\ (2500-3900\ K); \qquad (5.122)$$

$$\lg \Sigma p = -19\,323/T + 3{,}191\ (1204-2500\ K);$$

$$\lg \Sigma p = -30\,058/T + 7{,}485\ (2500-3900\ K). \qquad (5.123)$$

Температура кипения системы по уравнению (5.123) составляет 4015 К. Однако, если экстраполировать по интервалу 3000—3900 К, то температура кипения составит 3993 К. Для отношения $\{C/Pm\} = y$ получим:

$$\lg y = -23\,895/T + 8{,}335\ (2500-3000\ K). \qquad (5.124)$$

При $y = 2$ $T = 2974$ К, следовательно при температурах >2974 К испарение дикарбида прометия должно быть конгруэнтным. Балансовые уравнения для 3000 и 3900 К имеют вид:

$$10^{-11,758} = p^3_C + 10^{4,412} p^4_C + 10^{11,819} p^6_C + 10^{16,952} p^7_C;$$

$$10^{-4,579} = p^3_C + 10^{1,949} p^4_C + 10^{4,483} p^5_C + 10^{4,483} p^6_C + 10^{6,768} p^7_C.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида прометия приведены в табл. 5.21. Для активности углерода в продуктах диссоциации дикарбида прометия получим:

$$\lg a_C = 4550/T - 1{,}550. \qquad (5.125)$$

Из уравнении (5.125) следует, что $a_C = 1$ при $T = 2934$ К. Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы при диссоциации дикарбида в интервале 3000—3900 К получим:

$$\lg p_{Pm} = -28\,431/T + 6{,}096;\quad \lg p^0_{PmC_2} = -31\,603/T + 5{,}768;$$

$$\lg p_C = -32\,448/T + 6{,}477;\quad \lg p_{C_2} = -32\,994/T + 6{,}431;$$

$$\lg p_{C_3} = -27\,300/T + 5{,}477;\quad \lg p_{C_4} = -33\,631/T + 5{,}100; \qquad (5.126)$$

$$\lg p_{C_5} = -29\,679/T + 4{,}462;\quad \lg \Sigma p = -28\,821/T + 6{,}481.$$

Согласно уравнениям (5.126) температура кипения дикарбида прометия составляет 4446 К. Приведенные расчеты для системы Pm—C основаны на интерполированных данных, поэтому дают лишь приближенную оценку. Не исключено, что в данной системе образуется тетракарбид прометия, учет которого несколько изменит состав газовой фазы и температуру кипения в сторону понижения.

8. СИСТЕМА Sm—C

Температура плавления самария составляет 1345 К, температура кипения по данным [39] 2064 К. Тепловой эффект сублимации самария $\Delta H^0_{s,298} = 206{,}69$ кДж/моль. Используя таблицы справочника [24] для приведенных потенциалов для насыщенного пара самария получим уравнения:

$$\lg p^0_{Sm} = -10\,712/T + 5{,}646\ (298-1190\ K);$$

$$\lg p^0_{Sm} = -10\,078/T + 5{,}113\ (1190-1345\ K); \qquad (5.127)$$

$$\lg p^0_{Sm} = -9169/T + 4{,}442\ (1345-2064\ K).$$

Для теплового эффекта образования дикарбида самария данные существенно различаются [24]: от —63,6 до —97,9 кДж/моль. В расчетах принят $\Delta H^\circ_{298} = -93$ кДж/моль. Используя таблицы для приведенных потенциалов [24], для константы $K = a_{Sm} a^2_C$ можно получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg a_{Sm} a^2_C &= -4546/T - 0{,}891 \ (298-1190\ K); \\ \lg a_{Sm} a^2_C &= -5552/T - 0{,}046 \ (1190-1345\ K); \\ \lg a_{Sm} a^2_C &= -4725/T - 0{,}660 \ (1345-1443\ K); \\ \lg a_{Sm} a^2_C &= -4602/T - 0{,}746 \ (1443-2064\ K). \end{aligned} \quad (5.128)$$

Для равновесия SmC_2—C из уравнений (5.127) и (5.128) получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{Sm} &= -15\,285/T + 4{,}755 \ (298-1190\ K); \\ \lg p_{Sm} &= -15\,630/T + 5{,}067 \ (1190-1345\ K); \\ \lg p_{Sm} &= -14\,120/T + 3{,}949 \ (1345-1443\ K); \\ \lg p_{Sm} &= -13\,702/T + 3{,}658 \ (1443-2064\ K). \end{aligned} \quad (5.129)$$

По экспериментальным данным [51]

$$\lg p_{Sm} = -13\,869/T + 3{,}752 \ (1330-2050\ K). \quad (5.130)$$

Тепловой эффект образования дикарбида самария откорректирован для согласования с уравнением (5.130). Энергия атомизации молекул SmC_2 равна 1202,9±60 кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{SmC_2} = -63\,980/T + 13{,}382. \quad (5.131)$$

Для давления насыщенного пара молекул SmC_2 по уравнению

$$\lg p^\circ_{SmC_2} = \lg p_{Sm} + 2\lg p^\circ_C - \lg K'_{SmC_2}$$

получим:

$$\lg p^\circ_{SmC_2} = -24\,374/T + 6{,}550. \quad (5.132)$$

В табл. 5.22 приведены составы газовой фазы над системой SmC_2—C. Уравнения для парциальных давлений самария, дикарбида самария, суммарного давления углеродих частиц — Σp_{C_x} и общего давления приведены в табл. 5.22. Температура кипения системы составляет 3508 К, температура, при которой отношение $\{C/Sm\} = 2$, равна 4031 К. Следовательно, в данной системе при давлении 1 атм конгруэнтное испарение SmC_2 не имеет места. Однако, как следует из табл. 5.22, при 2000 К концентрация молекул SmC_2 в газовой фазе составляет 0,36%, что близко к результатам исследования [52], в котором при 2000 К с точностью ±0,03% молекул карбидов самария не обнаружено.

9. СИСТЕМА Eu—C

Тепловой эффект сублимации европия составляет 175,31 кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы [24] для давления насыщенного пара европия получим:

$$\begin{aligned} \lg p^\circ_{Eu} &= -9049/T + 5{,}275 \ (298-1090\ K); \\ \lg p^\circ_{Eu} &= -7900/T + 4{,}225 \ (1090-1900\ K). \end{aligned} \quad (5.133)$$

Тепловой эффект образования конденсированного дикарбида европия

ТАБЛИЦА 5.22

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ SmC_2—C

Параметры	Температура, К					$\lg p_i = A/T + B$	
	1500	2000	2500	3000	3500	$-A$	B
$-\lg p_{Sm}$	5,477	3,193	1,823	0,909	0,257	13703	3,658
$-\lg p^\circ_{SmC_2}$	9,699	5,637	3,200	1,575	0,414	24373	6,550
$-\lg p^\circ_C$	16,772	10,523	6,789	4,305	2,539	37362	8,136
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	16,725	10,224	6,172	3,412	1,444	40113	10,017
$-\lg \Sigma p$	5,477	3,191	1,805	0,823	0,011	14348	4,089
$-\lg \Sigma p_C$	16,647	9,933	5,770	2,982	0,988	41105	10,726
$\lg y$	−11,170	−6,740	−3,947	−2,073	−0,731	27402	7,098
Объемный состав, %:							
Sm	100,0	99,64	95,97	82,04	56,77	—	—
SmC_2	0,006	0,36	4,03	17,70	39,54	—	—
ΣC_x	—	—	0,004	0,26	3,69	—	—

$\Delta H^\circ_{f,298} = -66{,}95 \pm 6{,}3$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{298} = -73220$. Учитывая данные для приведенных потенциалов [24] для константы $K = a_{Eu} a^2_C$ получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{Eu} a^2_C &= -3605/T - 0{,}739 \ (298-1090\ K); \\ \lg a_{Eu} a^2_C &= -3700/T - 0{,}651 \ (1090-1900\ K). \end{aligned} \quad (5.134)$$

Энергия атомизации газообразного EuC_2 равна 1133,86 кДж/моль. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{EuC_2} = -60\,376/T + 13{,}220 \ (1000-3000\ K). \quad (5.135)$$

Кроме того, используя таблицы приведенных потенциалов и указанный тепловой эффект атомизации вычисляем энергию Гиббса и константу атомизации для интервала 1800—2400 К:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_T &= 1\,151\,940 - 251{,}00\,T; \\ \lg K'_{EuC_2} &= -60\,166/T + 13{,}110. \end{aligned} \quad (5.136)$$

Давление насыщенного пара EuC_2 можно рассчитать по уравнению

$$\lg p^\circ_{EuC_2} = 2\lg p^\circ_C + \lg p_{Eu} - \lg K'_{EuC_2}.$$

Учитывая уравнения (5.16) и (5.134) — (5.136) получим:

$$\lg p^\circ_{EuC_2} = -25\,878/T + 6{,}630. \quad (5.137)$$

По экспериментальным масс-спектрометрическим данным [53] для соотношения ионных токов I_{EuC_2}/I_{Eu} получено:

$$\lg (I_{EuC_2}/I_{Eu}) = -(14\,560 \pm 260)/T + (3{,}38 \pm 0{,}13). \quad (5.138)$$

Из уравнений (5.133, 5.134 и 5.137) получим:

$$\lg (p_{EuC_2}/p_{Eu}) = -14\,278/T + 3{,}056. \quad (5.139)$$

Совпадение уравнений (5.135), (5.136) и (5.139) вполне удовлетворительное. Если принять для расчетов уравнения (5.133—134 и 5.136), тогда для $p^\circ_{EuC_2}$ получим:

$$\lg p^\circ_{EuC_2} = -26\,088/T + 6{,}74. \qquad (5.140)$$

Результаты расчета равновесия EuC_2—C приведены в табл. 5.23.

Как следует из табл. 5.23 температура кипения системы EuC_2—C по уравнению оценивается равной 3233 К. Однако в газовую фазу переходят лишь европийсодержащие компоненты. Конгруэнтного перехода в данной системе не намечается.

ТАБЛИЦА 5.23

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ EuC_2—C

Параметры	Температура, К					$\lg p_i = A/T + B$	
	1000	1500	2000	2500	3000	$-A$	B
$-\lg p_{Eu}$	8,118	4,159	2,226	1,066	0,293	11738	3,620
$-\lg p^\circ_{EuC_2}$	19,348	10,652	6,304	3,695	1,956	26088	6,74
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	16,580	10,224	6,172	3,412	38822	9,529
$-\lg \Sigma p$	8,118	4,159	2,226	1,065	0,283	11753	3,635
Объемный состав, %:							
Eu	100,0	100,0	100,0	99,77	97,80	—	—
EuC_2	—	—	$8\cdot10^{-3}$	0,23	2,13	—	—
ΣC_x	—	—	—	—	0,07	—	—

10. СИСТЕМА Gd—C

Температура кипения гадолиния составляет 3529 К. $\Delta H^\circ_{s,298} = 397{,}5$ кДж/моль, а $\Delta G^\circ_{298} = 359\,824$ Дж/моль. Используя данные о приведенных потенциалах [24] для насыщенного пара гадолиния получим:

$$\lg p^\circ_{Gd} = -20\,705/T + 6{,}408\ (298-1533\ \text{К});$$

$$\lg p^\circ_{Gd} = -21\,774/T + 7{,}106\ (1533-1585\ \text{К}); \qquad (5.141)$$

$$\lg p^\circ_{Gd} = -19\,012/T + 5{,}372\ (1585-3539\ \text{К}).$$

Для системы GdC_2—C экспериментально получено [54]:

$$\lg (p_{GdC_2}/p_{Gd}) = -8245/T + 1{,}951\ (2000-2430\ \text{К}). \qquad (5.142)$$

Отсюда можно рассчитать константу атомизации дикарбида гадолиния

$$\lg K'_{GdC_2} = 2\lg p^\circ_C - \lg (p_{GdC_2}/p_{Gd}).$$

Учитывая, что $\lg p^\circ_C = -37\,374/T + 8{,}161$ (2000—2500 К) получим:

$$\lg K'_{GdC_2} = -66\,503/T + 14{,}371. \qquad (5.143)$$

Кроме того, экспериментально определено [54]:

$$\lg p_{Gd} = -(21\,818 \pm 570)/T + (4{,}702 \pm 0{,}275)(2173-2636\ \text{К}). \qquad (5.144)$$

Из уравнений (5.142) и (5.144) для насыщенного пара дикарбида гадолиния получим:

$$\lg p^\circ_{GdC_2} = -30\,063/T + 6{,}653. \qquad (5.145)$$

Из уравнений (5.141) и (5.144) для константы $K = a_{Gd}\, a^2_C$ получим:

$$\lg a_{Gd}\, a^2_C = -2806/T - 0{,}670\ (1585-2500\ \text{К}); \qquad (5.146)$$

$$\Delta G^\circ_T = -53\,723 - 12{,}83T\ (1585-2500\ \text{К}). \qquad (5.147)$$

Уравнение (5.147) существенно отличается от уравнений, которые можно получить по тепловым эффектам образования дикарбида гадолиния из компонентов в стандартных состояниях $\Delta H^\circ_{f,298} = -101{,}25$ и 125,52 кДж/моль и таблицам приведенных потенциалов. Для температур 1585—2500 К получим:

$$\Delta G^\circ_T = -79\,073 - 24{,}26T\ (1585-2500\ \text{К}); \qquad (5.148)$$

$$\Delta G^\circ_T = -103\,350 - 24{,}26T\ (1585-2500\ \text{К}); \qquad (5.149)$$

$$\lg a_{Gd}\, a^2_C = -4130/T - 1{,}267\ (1585-2500\ \text{К}); \qquad (5.150)$$

$$\lg a_{Gd}\, a^2_C = -5398/T - 1{,}267\ (1585-2500\ \text{К}). \qquad (5.151)$$

Рассмотрим два варианта: первый с учетом уравнения (5.146) и второй — с учетом уравнения (5.151) и константы атомизации независимо рассчитанной по энергии атомизации. Результаты расчета первого варианта приведены в табл. 5.24.

Для суммарного давления газовой фазы над системой получим:

$$\lg \Sigma p = -22\,206/T + 4{,}967\ (1585-3000\ \text{К});$$

$$\lg \Sigma p = -30\,654/T + 7{,}763\ (3000-3900\ \text{К}). \qquad (5.152)$$

Температура кипения системы GdC_2—C составляет 3948 К. Отношение $(C/Gd) = y$ в продуктах диссоциации составляет

$$\lg y = -19\,994/T + 6{,}253\ (3000-3900\ \text{К}), \qquad (5.153)$$

$y = 2$ при $T = 3360$ К. Температура кипения дикарбида гадолиния при конгруэнтном испарении в данном варианте оценивается равной 4100 К. По-видимому эти данные занижены в связи с занижением энергии Гиббса образования GdC_2 из компонентов.

Рассмотрим второй вариант, принимая, что энергия Гиббса при образовании дикарбида гадолиния определяется уравнением (5.151). Для парциального давления гадолиния над системой GdC_2—C получим:

$$\lg p_{Gd} = -24\,410/T + 4{,}105\ (1585-2500\ \text{К}). \qquad (5.154)$$

ТАБЛИЦА 5.24

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ GdC_2—C

Параметры	Температура, К				
	1585	2000	2500	3000	3900
$-\lg p^\circ_{Gd}$	6,623	4,134	2,233	0,965	−0,497
$-\lg a_{Gd}$	2,440	2,073	1,792	1,605	1,382
$-\lg p_{Gd}$	9,063	6,207	4,025	2,570	0,892
$-\lg p^\circ_{GdC_2}$	12,314	8,379	5,372	3,368	1,055
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	15,217	19,224	6,172	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p$	9,063	6,204	4,003	2,455	0,097
Объемный состав, %:					
Gd	99,94	99,32	95,05	76,74	16,02
GdC_2	0,06	0,67	4,27	12,22	11,26
ΣC_x	—	0,01	0,68	11,04	72,72
$\lg y$		−3,726	−1,745	−0,412	1,126

ТАБЛИЦА 5.25

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ GdC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К			
	2000	2500	3000	3900
$-\lg p_{Gd}$	8,100	5,659	4,032	2,154
$-\lg K_{GdC_2}$	20,050	13,335	8,858	3,693
$-\lg p^{0}_{C}$	10,523	6,789	4,305	1,459
$-\lg p^{0}_{GdC_2}$	9,096	5,901	3,784	1,379
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p$	8,055	5,385	3,191	0,200
Объемный состав, %:				
Gd	90,22	53,20	14,41	1,11
GdC_2	9,10	30,47	25,51	6,62
ΣC_x	0,68	16,33	60,08	92,27
$\lg y$	—1,833	—0,111	1,050	2,388

Энергия атомизации дикарбида равна 1263,57 кДж/моль и для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{GdC_2} = -67\,150/T + 13,525\ (1000-3000\ К). \qquad (5.155)$$

Результаты расчетов равновесия системы GdC_2—C с учетом уравнений (5.154) и (5.155) приведены в табл. 5.25.

Для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p = -29\,184/T + 6,537\ (2000-3000\ К);$$
$$\lg \Sigma p = -38\,883/T + 9,770\ (3000-3900\ К). \qquad (5.156)$$

Температура кипения системы составляет 3980 К. Для отношении $\{C/Gd\} = y$ получим:

$$\lg y = -17\,415/T + 6,855\ (2500-3000\ К). \qquad (5.157)$$

По уравнению (5.157) температура при $y=2$ равна 2657 К, т. е. на 700 К ниже, чем для первого варианта.

Конгруэнтное испарение рассчитываем для 3000 и 3900 К по уравнениям второго варианта:

$$10^{-12,341} = p^3_C + 10^{4,411} p^4_C + 10^{9,869} p^5_C + 10^{11,819} p^6_C + 10^{16,952} p^7_C;$$
$$10^{-4,771} = p^3_C + 10^{1,949} p^4_C + 10^{4,483} p^5_C + 10^{4,453} p^6_C + 10^{6,768} p^7_C.$$

Уравнения для расчета давлений компонентов газовой фазы над дикарбидом GdC_2, давления и состав газовой фазы при температуре кипения 4356 К приведены в табл. 5.26. Активность углерода $a_C = 1$ при 2650 К.

11. СИСТЕМА Tb—C

Для насыщенного пара тербия получены следующие зависимости:

$$\lg p^0_{Tb} = -20\,201/T + 6,444\ (298-1560\ К);$$
$$\lg p^0_{Tb} = -19\,434/T + 5,953\ (1560-1630\ К); \qquad (5.158)$$
$$\lg p^0_{Tb} = -18\,231/T + 5,215\ (1630-3500\ К).$$

ТАБЛИЦА 5.26

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ДИКАРБИДА GdC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	$T=3000$ К		$T=3900$ К		$T=4356$ К			
$-\lg p_{Gd}$	3,722	37,27	1,305	35,24	0,461	34,27	31421	6,752
$-\lg p^0_{GdC_2}$	3,784	32,45	1,327	33,49	0,470	33,56	31941	6,863
$-\lg p_C$	4,460	6,82	1,884	9,29	0,985	10,25	33488	6,703
$-\lg p_{C_2}$	4,809	3,05	2,119	5,40	1,180	6,55	34970	6,848
$-\lg p_{C_3}$	3,988	20,20	1,645	16,11	0,827	14,76	30459	6,165
$-\lg p_{C_4}$	6,623	0,04	3,684	0,15	2,658	0,22	38207	6,113
$-\lg p_{C_5}$	6,047	0,18	3,349	0,32	2,408	0,39	35074	5,644
$-\lg \Sigma p$	3,293	100,0	0,852	100,0	—0,004	100,0	31733	7,285
$-\lg a_C$	0,155	—	0,425	—	(0,519)	—	—3510	—1,325

Энергия атомизации молекул TbC_2 по даниым [8] равна 1224,09 кДж/моль. По уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{TbC_2} = -65\,088/T + 13,432\ (1000-3000\ К). \qquad (5.159)$$

Для энергии Гиббса образования дикарбида тербия в конденсированном состоянии

$$\Delta G^0_T = -54\,392 - 24,27T;$$
$$\lg a_{Tb}\, a^2_C = -2841/T - 1,267. \qquad (5.160)$$

Для равновесного давления тербия над системой TbC_2—$C_{гр}$ получим

$$\lg p_{Tb} = -21\,072/T + 3,948\ (\geqslant 1630\ К). \qquad (5.161)$$

Результаты расчета равновесия газовой фазы над системой TbC_2—C приведены в табл. 5.27.

ТАБЛИЦА 5.27

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ TbC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i = A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	$-A$	B
$-\lg p_{Tb}$	6,588	4,481	3,076	1,455	21072	3,948
$-\lg K_{TbC_2}$	19,112	12,603	8,264	3,327	65088	13,432
$-\lg p_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082
$-\lg p^0_{TbC_2}$	8,522	5,455	3,422	1,046	30691	6,823
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280
$-\lg \Sigma p$	6,583	4,429	2,795	0,151	26405	6,620
Объемный состав, %:						
Tb	98,83	88,77	52,30	4,96	—	—
TbC_2	1,15	9,43	23,58	12,72	—	—
ΣC_x	0,02	1,80	24,12	82,32	—	—
$\lg y$	—3,345	—1,289	0,094	1,689	20735	7,006

Температура, при которой отношение $\{C/Tb\} = y = 2$, по данным табл. 5.27 равна 3093 К, а температура кипения 3968 К. Конгруэнтное испарение дикарбида тербия рассчитываем для 3200 и 3900 К. Уравнения для расчетов имеют вид:

$$3200\ К;\ 10^{-9,404} = p^3_C + 10^{3,745}p^4_C + 10^{8,413}p^5_C + 10^{9,822}p^6_C + 10^{14,194}p^7_C;$$

$$3900\ К;\ 10^{-4,072} = p^3_C + 10^{1,949}p^4_C + 10^{4,483}p^5_C + 10^{4,453}p^6_C + 10^{6,768}p^7_C.$$

Результаты расчета диссоциации TbC_2 приведены в табл. 5.28.
Температура кипения TbC_2 составляет 4172 К, а минимальная температура конгруэнтного испарения 3087 К совпадает с расчетом равновесия TbC_2—$C_{гр}$.

ТАБЛИЦА 5.28

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ TbC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	$T=3200$ К		$T=3900$ К		$T=4172$ К			
Tb	2,549	43,33	0,901	39,88	0,410	38,61	29382	6,633
TbC_2	2,797	24,48	1,046	28,56	0,524	29,70	31218	6,959
C	3,578	4,05	1,736	5,83	1,187	6,45	32840	6,685
C_2	3,712	2,98	1,824	4,76	1,261	5,44	33660	6,807
C_3	2,798	24,42	1,202	19,93	0,726	18,65	28454	6,094
C_4	5,092	0,12	3,093	0,26	2,497	0,32	35639	6,045
C_5	4,395	0,62	2,611	0,78	2,080	0,83	31806	5,544
Σ	2,186	100,0	0,502	100,0	—0,003	100,0	30023	7,196
$-\lg a_C$	0,047	—	0,277	—	(0,345)		—4100	—1,328

12. СИСТЕМА Dy—C

В системе, кроме газообразного дикарбида с $D_0 = 1138,88$ кДж/моль, образуется и газообразный тетракарбид с $D_0 = 2409 \pm 21,8$ кДж/моль.

Для насыщенного пара диспрозия получены уравнения

$$\lg p^0_{Dy} = -15\,822/T + 6,047\ (298-1657\ К);$$

$$\lg p^0_{Dy} = -15\,496/T + 5,851\ (1657-1682\ К); \quad (5.162)$$

$$\lg p^0_{Dy} = -13\,231/T + 4,667\ (1682-2835\ К).$$

Для констант атомизации DyC_2 и DyC_4 по уравнениям (5.3) и (5.4) получим:

$$\lg K'_{DyC_2} = -60\,638/T + 13,232; \quad (5.163)$$

$$\lg K'_{DyC_4} = -127\,983/T + 27,735. \quad (5.164)$$

Константы атомизации можно рассчитать и по приведенным потенциалам [24] для интервала (2000—3000 К):

$$\lg K'_{DyC_2} = -60\,573/T + 13,221; \quad (5.165)$$

$$\lg K'_{DyC_4} = -127\,031/T + 27,821. \quad (5.166)$$

Кроме того, константы атомизаци DyC_2 и DyC_4 можно рассчитать, используя экспериментальные данные [55]:

$$\lg(I_{DyC_2}/I_{Dy}) = -13\,330/T + 3,27\ (2170-2590\ К);$$

$$\lg(I_{DyC_4}/I_{DyC_2}) = -9430/T + 2,06\ (2320-2590\ К).$$

По уравнениям:

$$\lg K'_{DyC_2} = 2\lg p^0_C - \lg(I_{DyC_2}/I_{Dy});$$

$$\lg K'_{DyC_4} = 2\lg p^0_C + \lg K'_{DyC_2} - \lg(I_{DyC_4}/I_{DyC_2}).$$

Учитывая, что $\lg p^0_C = -37\,340/T + 8,147$ (2200—2600 К) [28], получим:

$$\lg K'_{DyC_2} = -61\,350/T + 13,024; \quad (5.167)$$

$$\lg K'_{DyC_4} = -126\,600/T + 27,258. \quad (5.168)$$

Тепловой эффект образования дикарбида диспрозия из компонентов $\Delta H^0_{f,298} = -94,14$ кДж/моль. Принимая изменение приведенного термодинамического потенциала при образовании дикарбида диспрозия таким же как для дикарбида гадолиния для константы $K = a_{Dy} a^2_C$ получим:

$$\mathrm{Lg}\, a_{Dy} a^2_C = -4541/T - 0,831\ (298-1682\ К);$$

$$\lg a_{Dy} a^2_C = -3672/T - 1,348\ (1682-3000\ К). \quad (5.169)$$

Для давления пара диспрозия в условиях равновесия DyC_2—C получим:

$$\lg p_{Dy} = -20\,363/T + 5,216\ (298-1682\ К);$$

$$\lg p_{Dy} = -16\,903/T + 3,319\ (1682-3000\ К). \quad (5.170)$$

Результаты расчета равновесия системы DyC_2—C приведены в табл. 5.29.

Температура начала конгруэнтного испарения 3403 К.

Температура кипения системы DyC_2—C 3966 К. Конгруэнтное испарение дикарбида диспрозия при 3500 и 3900 К рассчитываем по уравнениям:

$$10^{-6,309} = p^3_C + 10^{3,069}p^4_C + 10^{6,537}p^5_C + 10^{7,256}p^6_C + 10^{10,647}p^7_C;$$

$$10^{-3,632} = p^3_C + 10^{2,101}p^4_C + 10^{4,483}p^5_C + 10^{4,453}p^6_C + 10^{6,768}p^7_C.$$

ТАБЛИЦА 5.29

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ DyC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i = A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	$-A$	B
$-\lg p_{Dy}$	5,133	3,442	2,315	1,015	16903	3,319
$-\lg K'_{DyC_4}$	36,062	23,382	14,942	5,204	126600	27,258
$-\lg K'_{DyC_2}$	17,651	11,516	7,426	2,707	61350	13,024
$-\lg p^0_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082
$-\lg p^0_{DyC_2}$	8,528	5,503	3,499	1,226	29977	6,460
$-\lg p^0_{DyC_4}$	11,163	7,214	4,593	1,647	39066	8,370
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280
$-\lg \Sigma p$	5,133	3,437	2,254	0,119	20584	5,043
Объемный состав, %:						
Dy	99,96	98,94	86,90	12,70	—	—
DyC_2	0,04	0,86	5,69	7,81	—	—
DyC_4	—	0,02	0,46	2,96	—	—
ΣC_x	—	0,18	6,95	76,53	—	—
$\lg y$	—4,752	—2,281	—0,626	1,180	23478	7,200

ТАБЛИЦА 5.30

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ DyC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
	$T=3500$ K		$T=3900$ K		$T=4089$ K			
Компоненты:								
Dy	1,429	51,59	0,632	49,80	0,310	48,86	27198	6,342
DyC_2	2,105	10,88	1,226	12,68	0,871	13,43	29996	6,465
DyC_4	2,877	1,84	2,029	2,00	1,686	2,06	28938	5,391
C	2,590	3,56	1,650	4,77	1,270	5,36	32078	6,575
C_2	2,594	3,53	1,653	4,74	1,272	5,33	32112	6,581
C_3	1,711	26,95	0,945	24,22	0,635	23,12	26140	5,758
C_4	3,707	0,27	2,751	0,38	2,364	0,43	32624	5,614
C_5	3,003	1,38	2,182	1,40	1,850	1,41	28017	5,002
Σ	1,142	100,0	0,329	100,0	−0,001	100,0	27744	6,785
$-\lg a_C$	0,052	—	0,191	—	(0,247)	—	−4743	−1,407

Результаты расчета конгруэнтного испарения DyC_2 приведены в табл. 5.30.

Температура кипения DyC_2 составляет 4089 К. Температура начала конгруэнтного испарения 3370 К получена с небольшим отклонением от расчетных по равновесию DyC_2—$C_{гр}$.

13. СИСТЕМА Но—С

Для насыщенного пара гольмия $\Delta H^\circ_{s,298} = 300{,}83$ кДж/моль. По таблицам приведенных потенциалов [24] получим:

$$\lg p^\circ_{Ho} = -16\,149/T + 6{,}140 \quad (298\text{—}1701\ \text{К});$$

$$\lg p^\circ_{Ho} = -14\,471/T + 5{,}154 \quad (1701\text{—}1743\ \text{К}); \qquad (5.171)$$

$$\lg p^\circ_{Ho} = -13\,298/T + 4{,}481 \quad (1743\text{—}3000\ \text{К}).$$

Тепловой эффект образования дикарбида гольмия по даиным разных авторов несколько различается (—82,8; —87, ±4,2 кДж/моль). По экспериментальным даиным [55] для интервала температур 2070—2450 К получено:

$$\lg p_{Ho} = -(18\,470 \pm 100)/T + (3{,}43 \pm 0{,}05); \qquad (5.172)$$

$$\lg p_{Ho} = -(32\,120 \pm 360)/T + (6{,}63 \pm 0{,}16). \qquad (5.173)$$

Энергия атомизации молекул HoC_2 и HoC_4 1149,34 и 2412,91 кДж/моль, соответственно. По уравнениям (5.3) и (5.4) получим:

$$\lg K'_{HoC_2} = -61\,184/T + 13{,}256; \qquad (5.174)$$

$$\lg K'_{HoC_4} = -127\,163/T + 27{,}743. \qquad (5.175)$$

Константу атомизации дикарбида гольмия можно вычислить и по уравнению с учетом экспериментальных данных [55]:

$$\lg K'_{HoC_2} = 2\lg p^\circ_C - \lg(p_{HoC_2}/p_{Ho}) = -61\,004/T + 13{,}076, \qquad (5.176)$$

а константу атомизации тетракарбида по тепловому эффекту и приведеиным потенциалам для 2000—3000 К [24]:

$$\lg K'_{HoC_4} = -127\,092/T + 27{,}727. \qquad (5.177)$$

Очевидно, что эти данные хорошо согласуются.

В табл. 5.31 приведены результаты расчета равновесия HoC_2—C. Температура кипеиия системы составляет 3988 К. Конгруэнтное испарение HoC_2 возможно от 3240 К.

Конгруэнтное испарение HoC_2 для температур 3400 и 3900 К рассчитываем по уравнениям для p_C:

$$10^{-7,425} = p^3_C + 10^{3,205} p^4_C + 10^{7,126} p^5_C + 10^{8,061} p^6_C + 10^{11,760} p^7_C;$$

$$10^{-3,923} = p^3_C + 10^{1,989} p^4_C + 10^{4,483} p^5_C + 10^{4,453} + 10^{6,768} p^7_C.$$

Результаты расчета конгруэнтной диссоциации дикарбида гольмия приведеиы в табл. 5.32. Температура кипения дикарбида гольмия составляет 4203 К, температура яачала коигруэнтного испареиия 3210 К.

ТАБЛИЦА 5.31

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ HoC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i = A/T + B$		Т, К
	2000	2500	3000	3900	$-A$	B	
$-\lg K'_{HoC_2}$	17,426	11,326	7,259	2,566	61004	13,076	2000—3900
$-\lg K'_{HoC_4}$	35,819	23,110	14,637	4,861	127092	27,727	2000—3900
$-\lg p^\circ_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082	2000—3900
$-\lg p_{Ho}$	5,805	3,958	2,727	1,306	18470	3,43	2000—3900
$-\lg p^\circ_{HoC_2}$	9,425	6,209	4,078	1,658	31886	6,518	2000—3900
$-\lg p^\circ_{HoC_4}$	12,078	8,002	5,310	2,281	40218	8,032	2000—3900
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280	2000—3900
$-\lg \Sigma p$	5,805	3,953	2,629	0,181	31824	7,979	3000—3900
Объемный состав, %:							
Ho	99,98	98,83	70,76	7,50	—	—	—
HoC_2	0,02	0,55	3,55	3,34	—	—	—
HoC_4	—	0,01	0,21	0,80	—	—	—
ΣC_x	—	0,61	16,48	88,36	—	—	—
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	9,933	5,770	2,982	−0,234	41738	10,936	2000—3900
$\lg y$	−4,122	−1,807	−0,247	1,496	23063	7,410	2000—3900

14. СИСТЕМА Er—С

Температура плавления эрбия составляет 1796 К, температура кипения 3136 К [39], тепловой эффект сублимации 317,15 кДж/моль. Используя данные о приведенных потенциалах получим дли насыщенного пара эрбия:

$$\lg p^\circ_{Er} = -16\,400/T + 5{,}757 \quad (298\text{—}1795\ \text{К});$$

$$\lg p^\circ_{Er} = -14\,188/T + 4{,}524 \quad (1795\text{—}3200\ \text{К}). \qquad (5.178)$$

Тепловой эффект образоваиия конденсированной фазы дикарбида эрбия —77,4 кДж/моль. Однако данные о приведенных потеициалах этой фазы отсутствуют. Принимая его таким же, как для диспрозия для коистанты $K = a_{Er} a^2_C$, получим:

ТАБЛИЦА 5.32

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ HoC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i=A/T+B$	
							$-A$	B
	$T=3400$ K		$T=3900$ K		$T=4303$ K			
Компоненты:								
Ho	1,870	54,36	0,811	52,14	0,292	50,57	28085	6,390
HoC_2	2,860	5,56	1,658	7,42	1,068	8,47	31877	6,516
HoC_4	3,929	0,48	2,774	0,57	2,208	0,61	30630	5,080
C	2,928	4,76	1,707	6,63	1,108	7,72	32381	6,596
C_2	3,001	4,03	1,766	5,78	1,161	6,84	32752	6,632
C_3	2,135	29,53	1,114	25,94	0,613	24,15	27077	5,829
C_4	4,253	0,22	2,976	0,36	2,350	0,44	33866	5,708
C_5	3,579	1,06	2,464	1,16	1,917	1,20	29570	5,118
Σ	1,605	100,0	0,528	100,0	−0,00	100,0	28562	6,716
$-\lg a_C$	0,079	—	0,2473	—	(0,330)	—	−4463	−1,392

$$\lg a_{Er} a_C^2 = -3695/T - 1{,}004\ (298-1795\ K);$$
$$\lg a_{Er} a_C^2 = -2865/T - 1{,}467\ (1795-2700\ K). \qquad (5.179)$$

Энергия атомизации газообразного дикарбида эрбия составляет 1157,7 кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы от 1800 до 2700 К из таблиц работы [24], для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{ErC_2} = -61\,427/T + 13{,}033. \qquad (5.180)$$

По уравнению вида (1.37) получим:

$$\lg K'_{ErC_2} = -61\,622/T + 13{,}276. \qquad (5.181)$$

Очевидно, что уравнения (5.180) и (5.181) удовлетворительно согласуются.

По экспериментальным данным масс-спектральных исследований [56] для интервала 1755—2490 К получено:

$$\lg (I_{ErC_2}/I_{Er}) = -(12\,930 \pm 540)/T + (6{,}225 \pm 0{,}231); \qquad (5.182)$$

$$\lg p_{Er} = -(20\,441 \pm 77)/T + (4{,}567 \pm 0{,}039). \qquad (5.183)$$

Для отношения p_{ErC_2}/p_{Er} по уравнению $\lg (p_{ErC_2}/p_{Er}) = 2\lg p_C^\circ - \lg K'_{ErC_2}$ получим:

$$\lg (p_{ErC_2}/p_{Er}) = -12\,900/T + 3{,}243. \qquad (5.184)$$

Уравнение (5.184) совпадает с экспериментальным по тепловому эффекту, но на три порядка отличается во втором слагаемом. Учитывая надежность данных для насыщенного пара углерода [28] и удовлетворительную точность для константы атомизации, уравнение (5.182) следует признать ошибочным. Для давления пара эрбия над системой ErC_2—C из уравнений (5.178) и (5.179) получим

$$\lg p_{Er} = -17\,053/T + 3{,}057\ (1795-2700\ K). \qquad (5.185)$$

Сравнение парциальных давлений эрбия, рассчитываемых по уравнениям (5.183) и (5.185), показывает удовлетворительное согласие их, при 2240 К значения давлений пара эрбия по этим уравнениям совпадают.

ТАБЛИЦА 5.33

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ErC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К					$\lg p_i=A/T+B$	
	2000	2500	3000	3400	3900	$-A$	B
$-\lg K'_{ErC_2}$	17,681	11,538	7,443	5,034	2,718	61 427	13,033
$-\lg p_C^\circ$	10,523	6,789	4,305	2,849	1,459	37 210	8,082
$-\lg p_{Er}$	5,470	3,764	2,627	1,959	1,316	17 053	3,057
$-\lg p_{ErC_2}^\circ$	8,835	5,803	3,794	2,623	1,516	39 046	6,188
$-\lg \Sigma p_{C_x}^\circ$	10,224	6,172	3,412	1,792	0,235	41 007	10,280
$-\lg \Sigma p$	5,470	3,758	2,536	1,530	0,180	35 802	9,000*
Объемный состав, %:							
Er	99,96	98,71	81,15	37,23	7,31	—	—
ErC_2	0,04	0,90	5,53	8,07	4,61	—	—
ΣC_x	—	0,39	13,32	54,70	88,08	—	—
$-\lg \Sigma p_C^\circ$	9,933	5,770	2,982	1,340	−0,234	41 738	10,936
$\lg y$	−4,463	−2,006	−0,355	0,619	1,550	24 685	7,879

* Для интервала $T=3400 \div 3900$ К.

ТАБЛИЦА 5.34

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ErC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i=A/T+B$	
							$-A$	B
	$T=3400$ K		$T=3900$ K		$T=4214$ K			
Компоненты:								
Er	1,831	52,82	0,818	50,71	0,305	49,14	26 865	6,070
ErC_2	2,623	8,53	1,516	1,017	0,955	11,00	29 358	6,012
C	2,913	4,37	1,708	6,53	1,098	7,91	31 957	6,486
C_2	2,969	3,84	1,768	5,69	1,159	6,88	31 851	6,399
C_3	2,090	29,09	1,118	25,42	0,625	23,52	25 777	5,492
C_4	4,193	0,23	2,981	0,35	2,366	0,43	32 142	5,261
C_5	3,504	1,12	2,471	1,13	1,948	1,12	27 395	4,553
Σ	1,554	100,0	0,523	100,0	−0,004	100,0	27 342	6,488
$-\lg a_C$	0,064	—	0,249	—	(0,343)	—	−4906	−1,507

Если принять экспериментальное уравнение (5.183), то необходимо, чтобы тепловой эффект образования дикарбида эрбия был более −120 кДж/моль (вместо −77 кДж/моль), что маловероятно. Экспериментально получена кривая с другим наклоном, поэтому для равновесного над системой ErC_2—C давления пара эрбия принимаем уравнение (5.185).

Результаты расчета равновесия системы ErC_2—C приведены в табл. 5.33. Температура кипения системы составляет 3978 К, температура начала конгруэнтного испарения 3260 К.

Для конгруэнтного испарения дикарбида эрбия при 3400 и 3900 К получим следующие балансовые уравнения:

$$10^{-7{,}356} = p_C^3 + 10^{3{,}156} p_C^4 + 10^{7{,}126} p_C^5 + 10^{8{,}061} p_C^6 + 10^{11{,}76} p_C^7;$$

$$10^{-3,933} = p_C^3 + 10^{1,949} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^6 + 10^{6,768} p_C^7 .$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида эрбия приведены в табл. 5.34. Температура кипения дикарбида эрбия составляет 4214 К, температура начала конгруэнтного испарения 3255 К.

15. СИСТЕМА Tm—C

Тулий имеет повышенную температуру плавления 1818 К и относительно низкую температуру кипения —2220 К. Тепловой эффект сублимации тулия 247,2 кДж/моль. Учитывая этот тепловой эффект и приведенные потенциалы [24], получим температуру кипения тулия 2394 К. Вводя поправку на температуру кипения тулия 2220 К, для давления насыщенного пара тулия получим:

$$\lg p^\circ_{Tm} = -12\,772/T + 5{,}935 \; (298-1818\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Tm} = -10\,948/T + 4{,}932 \; (1818-2300\ К). \qquad (5.186)$$

Термодинамические константы для дикарбида тулия отсутствуют, имеются экспериментальные данные [24] давления пара тулия над дикарбидом:

$$\lg p_{Tm} = -(15\,448 \pm 148)/T + (3{,}89 \pm 0{,}1). \qquad (5.187)$$

Отсюда для константы образования дикарбида получим:

$$\lg a_{Tm}\, a_C^2 = -4500/T - 1{,}042. \qquad (5.188)$$

Энергия атомизации молекул TmC_2 равна 1096,1 кДж/моль [8]. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{TmC_2} = -58\,404/T + 13{,}131 \; (1000-3000\ К). \qquad (5.189)$$

Результаты расчета равновесия в системе TmC_2—C приведены в табл. 5.35. Температура кипения системы 3743 К, температура начала конгруэнтного перехода дикарбида тулия >3898 К, т. е. выше температуры кипения дикарбида.

16. СИСТЕМА Yb—C

Температура плавления иттербия 1097 К, температура кипения 1467 К [39]. Тепловой эффект сублимации иттербия $\Delta H^\circ_{s,298} = 151{,}88$ кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы иттербия и указанный тепловой эффект для насыщенного пара, получим:

$$\lg p^\circ_{Yb} = -7557/T + 5{,}312 \; (298-1097\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Yb} = -6872/T + 4{,}684 \; (1097-1500\ К). \qquad (5.190)$$

По экспериментальным данным [57] над системой YbC_2—C, для давления иттербия в интервале 1100—1550 К получено:

$$\lg p_{Yb} = -(11\,120 \pm 140)/T + (4{,}147 \pm 0{,}11) \; (1100-1550\ К). \qquad (5.191)$$

Из уравнений (5.190) и (5.191) для константы образования дикарбида иттербия получим:

$$\lg a_{Yb}\, a_C^2 = -4248/T - 0{,}537 \; (1100-1550\ К). \qquad (5.192)$$

Энергия атомизации газообразного дикарбида $D_0 = 1092{,}1$ кДж/моль. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим

$$\lg K'_{YbC_2} = -58\,193/T + 13{,}122 \; (1000-3000\ К). \qquad (5.193)$$

ТАБЛИЦА 5.35

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ TmC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i - A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	—A	B
$-\lg K'_{TmC_2}$	16,071	10,231	6,337	1,844	58 404	13,131
$-\lg p^\circ_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37 210	8,082
$-\lg p_{Tm}$	3,834	2,289	1,259	0,071	15 448	3,890
$-\lg p^\circ_{TmC_2}$	8,809	5,635	3,532	1,145	31 463	6,922
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41 007	10,280
$-\lg \Sigma p$	3,834	2,289	1,254	—0,177	16 466	4,399
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	9,933	5,770	2,982	—0,234	41 738	10,936
Объемный состав, %						
Tm	100,0	99,94	98,78	56,50	—	—
TmC_2	0,00	0,05	0,53	4,76	—	—
ΣC_x	0,00	0,01	0,69	38,74		
$\lg y$	—6,099	—3,481	—1,723	0,305	26 290	7,046

Для отношения p_{YbC_2}/p_{Yb} по уравнению

$$\lg(p_{YbC_2}/p_{Yb}) = 2\lg p^\circ_C - \lg K'_{YbC_2} = -16\,877/T + 3{,}36.$$

Отсюда для

$$\lg p^\circ_{YbC_2} = -27\,997/T + 7{,}507. \qquad (5.194)$$

Учитывая уравнение для суммарного давления молекул углерода, приведенное к одноатомному газу $\lg \Sigma p^\circ_C = -41\,654/T + 10{,}936$ (2000—3000 К) для отношения {C/Yb} получим:

$$\lg\{C/Yb\} = -30\,534/T + 6{,}789. \qquad (5.195)$$

Отношение {C/Yb} = y равно 2 при температуре 4706 К, тогда как температура, при которой $p_{Yb} = 1$ атм, составляет 2680 К. Следовательно, конгруэнтное испарение в системе YbC_2—C не имеет места до 4706 К, когда p_{Yb} достигает 60 атм. При 2680 К давление углеродных компонентов пара равно $\lg \Sigma p^\circ_{C_x} = -41\,007/T + 10{,}280 = -5{,}021$, а давление пара дикарбида составляет $\lg p^\circ_{YbC_2} = -279\,997/T + 7{,}507 = -2{,}940$.

Следовательно, при температуре кипения дикарбида иттербия (2680 К) газовая фаза содержит 99,9% атомарного иттербия и 0,1% YbC_2.

17. СИСТЕМА Lu—C

Температура плавления лютеция 1936 К, температура кипения 3668 К [39], тепловой эффект сублимации $\Delta H^\circ_{s,298} = 427{,}6$ кДж/моль. Для насыщенного пара лютеция с использованием данных о приведенных потенциалах [24] получим:

$$\lg p^\circ_{Lu} = -22\,277/T + 6{,}724 \; (298-1000\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Lu} = -22\,020/T + 6{,}537 \; (1000-1936\ К); \qquad (5.196)$$
$$\lg p^\circ_{Lu} = -19\,804/T + 5{,}393 \; (1936-3700\ К).$$

Энергия атомизации молекул дикарбида лютеция составляет $D_0 = 1205 \pm 20$ кДж/моль. Расчет константы атомизации газообразного дикарбида лютеция с использованием таблиц приведенных потенциалов $LuC_{2(г)}$, $Lu_г$ и $C_г$ по данным [24] дает заниженное значение слагаемого B в логарифмических уравнениях. По-видимому $\Phi^{\circ}_{T,\,LuC_{2(г)}}$ существенно завышено. По уравнению (5.3) для константы атомизации получено:

$$\lg K'_{LuC_2} = -64\,091/T + 13{,}387\ (1000-3000\ K). \qquad (5.197)$$

По экспериментальным данным [58] над системой LuC_2—C в интервале 2100—2600 K

$$\lg p_{Lu} = -(26\,960 \pm 240)/T + (4{,}55 \pm 0{,}1); \qquad (5.198)$$

$$\lg(p_{LuC_2}/p_{Lu}) = -(10\,920^{*} \pm 150)/T + (3{,}61 \pm 0{,}06). \qquad (5.199)$$

Из уравнений (5.196) и (5.198) получим:

$$\lg a_{Lu} a^2_C = -7156/T - 0{,}843\ (2100-2700\ К);$$

$$\Delta G^{\circ}_{T,LuC_{2(г)}} = -137\,010 - 16{,}15\,T.$$

Из уравнений (5.198) и (5.199) получим:

$$\lg p^{\circ}_{LuC_2} = -37\,880/T + 8{,}16\ (2100-2700\ К). \qquad (5.200)$$

Для дальнейших расчетов принимаем уравнение (5.200). Энергия атомизации тетракарбида лютеция 2452 ± 37 кДж/моль. Используя таблицы приведенных потенциалов для $LuC_{4(г)}$, $Lu_г$ и $C_г$ снова получаем существенные расхождения для константы атомизации (на три порядка):

$$\lg K'_{LuC_4} = -129\,029/T + 24{,}500\ (2000-2600\ К), \qquad (5.201)$$

тогда как по уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{LuC_4} = -130\,190/T + 27{,}834\ (1000-3000\ К). \qquad (5.202)$$

Для расчетов принимаем уравнение (5.202).

Результаты расчета равновесия LuC_2—C приведены в табл. 5.36. Температура кипения системы LuC_2—C составляет 3980 K, температура начала конгруэнтного испарения при $y=2$ равна 2432 K.

Конгруэнтное испарение дикарбида лютеция для 2500 и 3900 K рассчитываем по уравнениям:

$$10^{-19{,}510} = p^3_C + 10^{6{,}548} p^4_C + 10^{14{,}523} p^5_C + 10^{8{,}219} p^5_C + 10^{25{,}784} p^7_C;$$

$$10^{-4{,}980} = p^3_C + 10^{1{,}966} p^4_C + 10^{4{,}483} p^5_C + 10^{4{,}453} p^6_C + 10^{6{,}768} p^7_C.$$

Результаты расчета диссоциации дикарбида лютеция приведены в табл. 5.37.

Температура кипения дикарбида лютеция по экстраполяции уравнения Σp составляет 4404 K.

Давление газовой фазы над дикарбидом лютеция, вычисленное по сумме давлений компонентов, несколько превышает 1 атм, главным образом, вследствие содержания углеродных компонентов. Температура конгруэнтного испарения дикарбида лютеция, вычисленная по уравнению $\lg a_C = 3040/T - 1{,}2505$, равна 2431 K и совпадает с вычисленной ранее для системы LuC_2—C при $y = 2$.

В табл. 5.38 приведены данные о температурах плавления и кипения лантаноидов, их дикарбидов, а также данные для систем LnC_2—C, минимальные температуры, при которых дикарбиды лантаноидов испаряются

* В справочнике [24] по-видимому опечатка — дано $1092/T \pm 15$.

ТАБЛИЦА 5.36

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ LuC_2—$C_{гр}$

Параметры	Температура, K				$\lg p_i = A/T + B$		T, K
	2000	2500	3000	3900	$-A$	B	
$-\lg K'_{LuC_4}$	37,261	24,242	15,563	5,548	130190	27,834	2000—3900
$-\lg p^{\circ}_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	39060	8,007	2000—3900
$-\lg p_{Lu}$	8,930	6,234	4,437	2,363	26960	4,550	2000—3900
$-\lg p^{\circ}_{LuC_2}$	10,780	6,992	4,667	1,553	37880	8,160	2000—3900
$-\lg p_{LuC_4}$	13,761	9,146	6,094	2,651	45609	9,044	2000—3900
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280	2000—3900
$-\lg \Sigma p$	8,903	5,867	3,351	0,210	40833	10,260	3000—3900
Объемный состав, %:							
Lu	93,90	42,93	8,19	0,70	—	—	—
LuC_2	1,33	7,50	4,83	4,54	—	—	—
LuC_4	—	0,05	0,18	0,36	—	—	—
ΣC_x	4,77	49,52	86,80	94,40	—	—	—
$-\lg \Sigma p^{\circ}_C$	9,933	5,770	2,982	−0,234	41738	10,936	2000—3900
$\lg y$	−1,003	0,464	1,455	2,597	14670	6,332	2000—2500

ТАБЛИЦА 5.37

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ LuC_2

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	B
Компоненты:	$T=2500$ K		$T=3900$ K		$T=4404$ K			
Lu	6,165	50,48	1,421	37,59	0,452	33,37	33 039	7,050
LuC_2	6,992	7,52	1,553	27,75	0,441	34,23	37 879	8,160
LuC_4	9,215	0,05	3,593	0,25	2,444	0,34	39 153	6,446
C	6,823	11,09	1,930	11,64	0;931	11,07	34 076	6,807
C_2	7,406	2,91	2,212	6,08	1,150	6,69	36 172	7,063
C_3	6,423	27,86	1,784	16,30	0,836	13,78	32 307	6,500
C_4	9,675	0,02	3,869	0,13	2,682	0,20	40 435	6,499
C_5	9,030	0,07	3,581	0,26	2,468	0,32	37 948	6,149
Σ	5,868	100,0	0,996	100,0	−0,025	100,0	33 930	7,704
$-\lg a_C$	0,0345	—	0,471	—	(0,560)	—	−3040	−1,2505

конгруэнтно, основные лантаноидные компоненты газовой фазы в убывающей последовательности при конгруэнтном испарении дикарбидов при кипении. Для характеристики газовой фазы в ее составе показано место молекул C_3, концентрация которых в газовой относительно других углеродных компонентов является наибольшей.

Дикарбиды только четырех (из семнадцати) элементов (самария, европия, тулия, иттербия) не достигают температуры конгруэнтного испарения. Минимальные температуры, при которых испарение дикарбидов приобре-

ТАБЛИЦА 5.38

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ Ln И ИХ ДИКАРБИДОВ И МИНИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНГРУЭНТНОГО ИСПАРЕНИЯ ДИКАРБИДОВ ЛАНТАНОИДОВ T_{min}

Элемент	$T_{пл}$, K		$T_{кип}$, K			T_{min}, K	Основные компоненты газовой фазы
	Ln	LnC_2	Ln	LnC_2—C	LnC_2		
Sc	1812	—	3104	3963	4134	3277	Sc, C_3, ScC_2, ScC_4
Y	1799	2570	3611	3988	4380	2638	Y, C_3, YC_2, YC_4
La	1193	2629	3730	3942	4198	2673	LaC_2, La, C_3, LaC_4, LaC, LaC_3
Ce	1071	2523	3699	3969	4353	2512	CeC_2, Ce, C_3, CeC_4, CeC
Pr	1204	2808	3785	3985	4492	2664	Pr, PrC_2, C_3, PrC_4
Nd	1289	2613	3341	4000	4270	3116	Nd, C_3, NdC_2, NdC_4
Pm	1204	—	3785	3993	(4446)	2934	Pm, C_3, PmC_2
Sm	1345	2473	2064	3508	3508	(4031)	Sm, SmC_2, C_3
Eu	1090	—	1870	3233	3233	(4276)	Eu, EuC_2
Gd	1585	2473	3539	3980	4356	2650	Gd≡GdC_2, C_3
Tb	1630	—	3496	3968	4172	3090	Tb, TbC_2, C_3
Dy	1682	—	2835	3966	4089	3370	Dy, C_3, DyC_2, DyC_4
Ho	1743	—	2968	3988	4203	3210	Ho, C_3, HoC_2, HoC_4
Er	1795	—	3136	3978	4214	3255	Er, C_3, ErC_2
Tm	1818	2450	2220	3743	3743	(3898)	Tm, C_3, TmC_2
Yb	1097	—	1467	2680	2680	(4706)	Yb
Lu	1936	2503	3668	3980	4400	2430	LuC_2, Lu, C_3, LuC_4

тает конгруэнтный характер, по приведенным выше оценкам возможны для лютеция, церия, иттрия, лантана, гадолиния и празеодима. Для этих элементов не исключена возможность проявления конгруэнтности ниже температуры плавления, т. е. в кристаллическом состоянии. Для других дикарбидов конгруэнтное испарение, по-видимому, может реализоваться только из жидкого состояния.

Глава 6

КАРБИДЫ АКТИНОИДОВ

Все элементы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева после висмута (z=83) не имеют стабильных изотопов, в том числе и все актиноиды. Однако в природе, кроме тория и урана, в виде небольших примесей существуют и трансурановые элементы, включая кюрий. Наиболее важными в группе актиноидов являются торий и уран, имеющие долгоживущие изотопы, а также плутоний, получаемый в значительных количествах при ядерных реакциях, поэтому эти три элемента и их химические соединения являются и наиболее изученными.

1. СИСТЕМА Th—C

Диаграмма состояния Th—C приведена на рис. 6.1, *а* [18]. В справочнике [27] приведена другая диаграмма с обширной областью растворов ThC_2—Th (рис. 6.1, *б*). Фаза ThC, согласно этой диаграмме, выделяется из растворов лишь при температурах <1413 K, тогда как по диаграмме

рис. 6.1, *а* фаза ThC существует при температурах до 2400 K. Выше 2400 K до температуры плавления существуют твердые растворы. Температура плавления ThC_2 оценивается равной ~2900 K.

Торий в кристаллическом состоянии существует в двух модификациях: α-Th до 1650 K и β-Th в интервале 1650—2023 K. Температура плавления тория по разным источникам несколько различается. В приведенном ниже

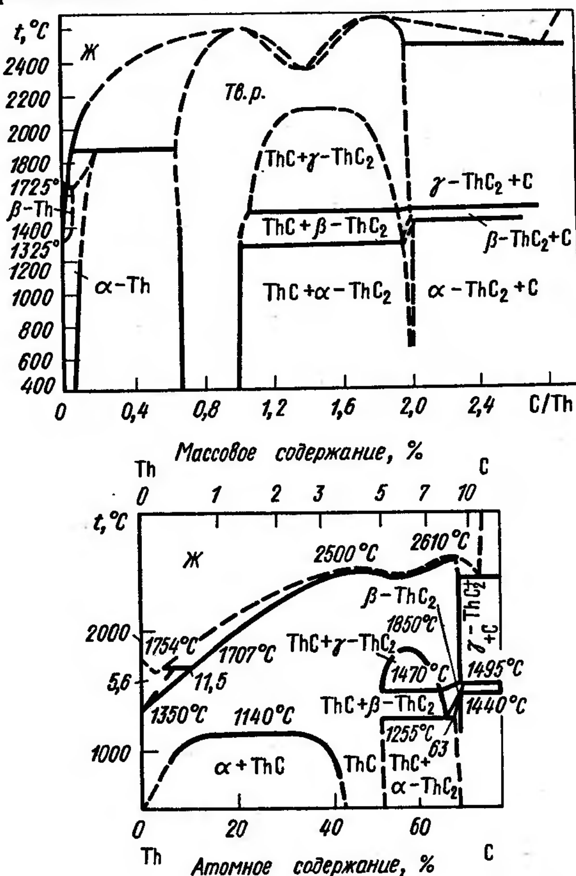


Рис. 6.1 Диаграмма состояния Th—C по данным [18] (*а*) и [27] (*б*)

анализе приняты данные, рекомендованные в справочнике [28] 2023 K. Температура кипения тория также различна: по данным [39] 5061 K, по данным [11] 5060 K, по данным [26], 5063 K, по данным [28] 4880 K.

Пользуясь данными работы [28], получим:

$$\lg p^{\circ}_{Th} = -31\,339/T + 6{,}865\ (298\text{—}1650\ K);\ \Delta G^{\circ}_{T} = 600\,020 - 131{,}44\,T;$$

$$\lg p^{\circ}_{Th} = -30\,893/T + 6{,}595\ (1650\text{—}2023\ K);\ \Delta G^{\circ}_{T} = 591\,480 - 126{,}27\,T;$$

$$\lg p^{\circ}_{Th} = -29\,980/T + 6{,}143\ (2023\text{—}4880\ K);\ \Delta G^{\circ}_{T} = 574\,000 - 117{,}61\,T. \quad (6.1)$$

Е. Т. Туркдоган [26] приводит следующие уравнения:

$Th_{ж} = Th_{г}$; $\Delta G_T^\circ = 126\,000—24{,}94\,T$ (кал) (2058—5063 К);

$$\lg p_{Th}^\circ = —27\,535/T + 5{,}45. \qquad (6.2)$$

По уравнению (6.2) изменение приведенного термодинамического потенциала при испарении тория существенно меньше ожидаемой по обобщенному уравнению (19) в работе [29, с. 72]. В связи с этим данные [28] для испарения тория предпочтительнее.

В системе Th—C образуется два карбида ThC и ThC_2. Эти же соединения существуют и в газообразном состоянии. Энергии атомизации газообразных соединений тория с углеродом по данным работы [21] равны: 485,3±60 и 1310±75 кДж/моль соответственно. Энергия Гиббса образования ThC_2 из компонентов в стандартных состояниях по данным [26] составляет:

$$Th + 2C = ThC_2;\ \Delta G_T^\circ = —125\,520—8{,}37\,T\ (298—2023\ К). \qquad (6.3)$$

Для температур выше точки плавления тория получено:

$$\Delta G_T^\circ = —143\,000 + 9{,}29\,T\ (2023—2900\ К). \qquad (6.4)$$

В работе [16] приведены энергии Гиббса образования карбидов ThC и ThC_2, которые можно выразить следующими уравнениями:

α-Th+C=ThC; $\Delta G_T^\circ = —27\,560 + 5{,}15\,T$ (298—1650 К);

β-Th+C=ThC; $\Delta G_T^\circ = —27\,700 + 5{,}23\,T$ (1650—2023 К); (6.5)

$Th_{ж}$+C=ThC; $\Delta G_T^\circ = —48\,850 + 15{,}69\,T$ (2023—2900 К);

α-Th+2C=ThC_2; $\Delta G_T^\circ = —98\,550 + 5{,}19\,T$ (298—1650 К);

β-Th+2C=ThC_2; $\Delta G_T^\circ = —116\,560 + 6{,}11\,T$ (1650—2023 К); (6.6)

$Th_{ж}$+2C=ThC_2; $\Delta G_T^\circ = —126\,640 + 21{,}09\,T$ (2023—2450 К);

$Th_{ж}$+2C=ThC_2; $\Delta G_T^\circ = —132\,340 + 23{,}39\,T$ (2450—2920 К).

Уравнения (6.5) характеризуются очень малыми тепловыми эффектами при образовании карбида ThC.

Тепловой эффект образования $ThC_{0,99}$ по экспериментальным даным [18] составляет — 29±25 кДж/моль, эти значения были получены в первой работе Хюбнера и Холли [59]. В дальнейшем [60] получены следующие теплоты образования при 298 К: —71∓7; —99∓4; —119∓8; —124∓5 и —124±7,5 кДж/моль для $ThC_{0,75}$; $ThC_{0,81}$; $ThC_{0,91}$; $ThC_{1,00}$ и $ThC_{1,91}$ соответственно. Лофгрен и Кригориан [61] вычислили $\Delta H_{f,298}$ ThC_2 равным —132±5 кДж/моль.

Из этих данных следует, что $\Delta H_{f,ThC}$ в уравнениях (6.5) по-видимому, существенно занижен. Это заключение получим и из совместного рассмотрения энергий Гиббса образования ThC и ThC_2. Из уравнений (6.5) и (6.6) следует, что монокарбид тория при всех температурах соединение метастабильное и должен распадаться на Th и ThC_2. Поскольку карбид ThC с областью гомогенности существует, согласно диаграмме состояния, до 2400 К и лишь выше этой температуры ThC не существует в виде самостоятельной фазы, нами проведена оценка энергии Гиббса образования монокарбида из компонентов в стандартных состояниях, исходя из максимальной температуры его стабильности. На куполе образования карбида тория имеет место равновесие трех конденсированных фаз ThC_2, ThC и Th.

В точке тройного равновесия, согласно диаграмме состояния, атомная концентрация углерода в растворе 13% и мольная доля тория 0,87. Принимая активность тория равной его мольной доле, получим $\lg a_{Th} = —0{,}061$.

Для константы образования ThC_2, выраженной через активности, из уравнения (6.6) получим:

$$\lg a_{Th}\, a_C^2 = —7769/T + 0{,}015. \qquad (6.7)$$

При 2400 К $\lg a_{Th}\, a_C^2 = —3{,}097$ и $\lg a_C = —1{,}518$. Отсюда для константы монокарбида тория получим $\lg a_C a_{Th} = —1{,}579$ и энергия Гиббса при 2400 К равна $\Delta G_{2400}^\circ = —1{,}579 \cdot 19{,}146 = —72\,555$ Дж/моль. Учитывая изменение приведенного потенциала при образовании ThC из уравнения (6.5), для энергии Гиббса получим:

$$\Delta G_T^\circ = —110\,210 + 15{,}69\,T\ (2023—2400\ К); \qquad (6.8)$$

$$\lg a_C\, a_{Th} = —5756/T + 0{,}819. \qquad (6.9)$$

Для активности углерода в условиях равновесия фаз ThC_2—ThC из уравнений (6.7) и (6.9) получим:

$$\lg a_C = —1713/T — 0{,}804. \qquad (6.10)$$

При 2400 К активность углерода действительно равна вычисленной ранее $\lg a_C = —1{,}518$. Энергии Гиббса образования ThC для температур <2023 К с учетом плавления и превращения тория получим:

$$\Delta G_T^\circ = —89\,035 + 5{,}23\,T\ (1650—2023\ К); \qquad (6.11)$$

$$\Delta G_T^\circ = —88\,910 + 5{,}15\,T\ (298—1650\ К).$$

Константы атомизации газообразных молекул ThC и ThC_2 по обобщенным уравнениям для двух- и трехатомных молекул с учетом приведенных выше энергий атомизации получим:

$$\lg K'_{ThC} = —(26\,014 \pm 3000)/T + (5{,}940 \pm 0{,}140); \qquad (6.12)$$

$$\lg K'_{ThC_2} = —(69\,550 \pm 4000)/T + (13{,}960 \pm 0{,}18). \qquad (6.13)$$

По экспериментальным данным для интервала 2273—2695 К над системой ThC_2—C в работе [62] масс-спектрометрическим методом получено:

$$\lg p_{ThC_2}^\circ = —(39\,364 \pm 163)/T + (7{,}20 \pm 0{,}65); \qquad (6.14)$$

$$\lg p_{Th} = —(36\,025 \pm 144)/T + (5{,}74 \pm 0{,}57). \qquad (6.15)$$

Учитывая, что константа атомизации ThC_2

$$K'_{ThC_2} = p_{Th}\, p_C^2 / p_{ThC_2};$$

$$\lg p_C^\circ = —37\,327/T + 8{,}138\ (2000—3000\ К), \qquad (6.16)$$

из уравнений (6.14—6.16) получим

$$\lg K'_{ThC_2} = —71\,315/T + 14{,}816\ (2273—2695\ К). \qquad (6.17)$$

Расчеты константы атомизации ThC_2 по уравнениям (1.37) и (5.3) дают почти совпадающие результаты. Ошибки, указанные в уравнениях (6.12) и (6.13), существенно меньше, что позволяет использовать их в дальнейшем.

В табл. 6.1 приведены термодинамические константы системы Th—C и состав газовой фазы над системой ThC_2—C. Как видно из табл. 6.1, основными компонентами газовой фазы являются углеродные компоненты. Для суммарного давления газовой фазы и суммы торийсодержащих компонентов получим следующие уравнения

T, К	1000—2023	2023—2900	2900—4800
$\lg \Sigma p$	$—39\,467/T + 9{,}517$	$—40\,860/T + 10{,}206$	$—37\,122/T + 8{,}917$
$\lg \Sigma p_{Th}$	$—36\,204/T + 5{,}925$	$—38\,460/T + 7{,}039$	$—35\,159/T + 5{,}902$

ТАБЛИЦА 6.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Th—C И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ThC_2—C

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1650	2023	2400	2900	3000	4000	4800
Система Th—C									
$-\lg p^\circ_{Th}$	98,246	24,396	12,128	8,676	6,338	4,183	3,839	1,348	0,103
$-\lg p^\circ_C$	117,603	29,293	14,507	10,313	7,411	4,732	4,305	1,225	—0,113
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	117,603	29,293	14,274	9,997	6,846	3,886	3,411	—0,028	—1,182
$-\lg K_{C_2}$	99,457	25,297	12,805	9,248	6,772	4,478	4,110	1,442	0,105
$-\lg K_{C_3}$	216,161	55,606	28,366	20,609	15,207	10,196	9,392	3,556	0,632
$-\lg a_{Th}a_{C_2}$	(15,307)	4,375	2,545	2,026	1,579	(1,166)	—	—	—
$-\lg a_{Th}a_C$	22,426	6,993	4,110	3,677	3,097	2,560	—	—	—
$-\lg K'_{ThC}$	81,310	20,073	9,825	6,918	4,898	3,029	2,730	0,563	—0,521
$-\lg K'_{ThC_2}$	219,318	55,591	29,192	20,420	15,019	10,022	9,223	3,427	0,529
$-\lg p^\circ_{ThC}$	(130,694)	(33,274)	16,857	12,387	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518
Равновесие ThC_2—C									
$-\lg p_{Th}$	—	30,279	16,031	12,181	9,462	6,888	6,578	3,977	2,273
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	—	29,293	14,274	9,997	6,846	3,886	3,411	—0,028	—1,182
$-\lg p_{ThC}$	—	39,499	20,713	15,576	11,976	8,591	8,153	4,639	2,681
$-\lg p^\circ_{ThC_2}$	—	33,274	16,853	12,287	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518
$-\lg \Sigma p$	—	29,950	14,265	9,992	6,843	3,884	3,409	—0,0285	—1,183
Объемный состав, %:									
Th	—	9,41	1,72	0,65	0,24	0,10	0,07	0,01	0,03
ThC	—	—	—	—	—	0,002	0,002	0,002	0,01
ThC_2	—	—	0,26	0,40	0,38	0,36	0,28	0,09	0,20
Σp_{C_x}	—	90,59	98,02	98,95	99,38	99,54	99,65	99,90	99,76
$-\lg \Sigma p_{Th}$		30,279	15,970	11,971	9,051	6,222	5,868	2,948	1,423

Составы газовой фазы над системой ThC_2—ThC приведены в табл. 6.2.

В рассматриваемом интервале температур газовая фаза содержит в основном пары тория. Концентрация молекул углерода и $ThC_2 < 0{,}50\%$. Для суммарного давления газовой фазы получим

T, К	298—1000	1000—2023	2023—2400
$\lg \Sigma p$	$-34\,105/T+7{,}952$	$-33\,821/T+7{,}668$	$-34\,167/T+7{,}839$

Данные табл. 6.2 рассчитаны без учета областей гомогенности карбидов тория. Однако, учитывая существенные погрешности термодинамических констант, уточнение данных учетом областей гомогенности ThC_x нецелесообразно.

ТАБЛИЦА 6.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ThC_2—ThC

Параметры	Температура, К				
	298	1000	1650	2023	2400
$-\lg a_C$	7,119	2,618	1,565	1,651	1,518
$-\lg a_{Th}$	8,188	1,757	0,980	0,275	0,061
$-\lg p_C$	124,722	31,911	16,072	11,964	8,929
$-\lg p_{Th}$	106,434	26,153	13,108	9,051	6,399
$-\lg p^\circ_{ThC}$	149,846	37,991	19,355	14,096	10,430
$-\lg p^\circ_{ThC_2}$	130,694	33,274	16,853	12,387	9,266
$-\lg \Sigma p_C$	124,722	31,911	16,871	11,963	8,925
$-\lg \Sigma p_{Th}$	106,436	26,153	13,107	9,050	6,397
Объемный состав, %:					
Th	100,00	100,00	99,87	99,83	99,56
ThC_2	—	—	0,02	0,05	0,14
ΣC_x	—	$2 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,12	0,30

Из табл. 6.1 и 6.2 следует, что поскольку со стороны ThC газовая фаза над ThC_2 состоит из тория, а со стороны C — из углерода, то карбид ThC_2 должен переходить в газовую фазу конгруэнтно.

Конгруэнтную диссоциацию стехиометрического дикарбида тория рассчитываем по уравнению баланса:

$$2p_{Th}+p_{ThC}=p_C+2p_{C_2}+3p_{C_3}+4p_{C_4}+5p_{C_5}, \qquad (6.18)$$

или учитывая, что $p_{Th}=p^\circ_{ThC_2}K'_{ThC_2}/p^2_C=A/p^2_C$, $p_{ThC}=A/K'_{ThC}p_C$;

$p_{C_2}=p^2_C/K'_{C_2}$; $p_{C_3}=p^3_C/K'_{C_3}$; $p_{C_4}=p^4_C/K'_{C_4}$; $p_{C_5}=p^5_C/K'_{C_5}$.

Подставляя эти параметры в уравнение (6.18) получим:

$$2A+A\cdot p_C/K'_{ThC}=p^3_C+2p^4_C/K'_{C_2}+3p^5_C/K'_{C_3}+ +4p^6_C/K'_{C_4}+5p^7_C/K'_{C_5}. \qquad (6.19)$$

Результаты расчета термической диссоциации дикарбида тория приведены в табл. 6.3.

ТАБЛИЦА 6.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ThC_2

Параметры	Температура, К							
	1000	1650	2023	2400	2900	3000	4000	4800
$-\lg A$	88,865	45,045	32,807	24,285	16,352	15,188	6,427	2,047
$-\lg p_C$	29,521	14,930	10,870	8,052	5,439	5,049	2,139	0,684
$-\lg p_{C_2}$	33,745	17,055	12,492	9,332	6,400	5,988	2,836	1,263
$-\lg p_{C_3}$	32,957	16,242	12,001	8,949	6,121	5,755	2,861	1,420
$-\lg p_{C_4}$	—	—	—	—	—	—	5,318	3,479
$-\lg p_{C_5}$	—	—	—	—	—	—	5,474	3,716
$-\lg p_{Th}$	29,822	15,185	11,067	8,181	5,474	5,090	2,149	0,679
$-\lg p_{ThC}$	39,271	20,290	15,019	11,335	7,884	7,409	3,725	1,884
$-\lg p^{\circ}_{ThC_2}$	33,274	16,853	12,387	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518
$-\lg \Sigma p$	29,346	14,724	10,624	7,754	5,064	4,678	1,735	0,257
$-\lg a_C$	0,228	0,423	0,557	0,641	0,707	0,744	0,914	0,797
$-\lg a_{Th}$	5,426	3,057	2,391	1,843	1,291	1,251	0,801	0,576
Объемный состав, %:								
C	66,62	62,21	56,70	50,40	42,16	42,60	39,53	37,43
C_2	0,004	0,47	1,36	2,65	4,61	4,90	7,94	9,78
C_3	0,022	1,99	4,20	6,39	8,77	8,38	7,50	6,88
C_4	—	—	—	—	—	0,005	0,03	0,06
C_5	—	—	—	—	—	0,005	0,02	0,03
Th	33,35	34,59	36,02	37,45	38,89	38,76	38,52	37,87
ThC	—	—	0,004	0,03	0,15	0,19	1,03	2,36
ThC_2	0,004	0,74	1,72	3,08	5,42	5,17	5,44	5,49
$-\lg \Sigma p_{Th}$	29,822	15,176	11,047	8,146	5,416	5,033	2,082	0,597

Для суммарного давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

T, К	1000—2023	2023—2900	2900—4800
$\lg p_{Th}$	$-37\,088/T+7,266$	$-37\,415/T+7,428$	$-35\,130/T+6,640$
$\lg p_{ThC}$	$-47\,959/T+8,688$	$-47\,730/T+8,575$	$-43\,958/T+7,274$
$\lg p^{\circ}_{ThC_2}$	$-41\,304/T+8,030$	$-40\,518/T+7,642$	$-35\,254/T+5,927$
$\lg \Sigma p$	$-37\,023/T+7,677$	$-37\,194/T+8,453$	$-35\,218/T+7,080$
$\lg \Sigma p_{Th}$	$-37\,128/T+7,306$	$-37\,669/T+7,543$	$-36\,240/T+6,785$

Температура кипения карбида тория, согласно этим данным, оценивается 4974 К. В справочнике [22] по данным [64] для ряда карбидов указаны завышенные температуры кипения, так как рассчитаны не по суммарному давлению газовой фазы.

2. СИСТЕМА U—C

Диаграмма состояния системы U—C приведена на рис. 6.2 [18]. По данным [27] растворимость углерода в уране составляет в α-U < 0,006% (ат.) C, в β-U < 0,02% (ат.) C, в жидком уране $\lg [C] = -4000/T + 2{,}87$

(1390—1673 К). Отсюда для растворов углерода в жидком уране получим $\Delta G^{\circ}_T = 76\,580 - 16{,}66\,T$ (1390—1673 К).

Учитывая далее, что при температуре плавления UC 2798 К растворимость углерода в уране достигает 50% (ат.), интерполируя для интервала температур 1673—2798 К, получим

$$\lg [C] = -5076/T + 3{,}513\% \text{ (ат.) } (1673\text{—}2798 \text{ К}). \quad (6.20)$$

Система U—C имеет большое практическое значение, так как карбиды урана используют в качестве горючего в атомных реакторах. Исследованию конгруэнтных составов в этой системе посвящены многочисленные экспериментальные исследования [18].

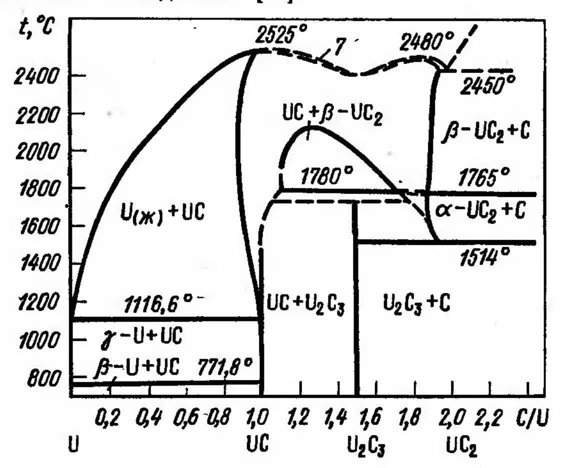


Рис. 6.2. Диаграмма состояния U—C

В системе U—C (см. рис. 6.2) образуется три карбида: UC, U_2C_3 и UC_2, из которых наиболее устойчивыми при высоких температурах являются UC и UC_2. Карбиды UC и UC_2 плавятся, соответственно, при 2798 и 2753 К. Карбид UC с повышением температуры от 1300 К имеет расширяющуюся область гомогенности. Карбид U_2C_3 имеет стехиометрический состав и при температурах > 2053 К диспропорционирует на карбиды UC и UC_2. Карбид UC_2 стабилен только при высоких температурах (>1787 К) и так же как и карбид UC имеет область гомогенности. При температурах >2400 К области гомогенности карбидов UC и UC_2 сливаются, образуя непрерывный ряд твердых растворов от $UC_{0,9}$ до $UC_{1,9}$. Давления пара урана над карбидами урана исследованы экспериментально [18]. Однако термодинамические константы образования карбидов урана установлены с меньшей степенью точности.

Изменения энергии Гиббса образования карбидов урана по данным работы [18], откорректированные по диаграмме состояния для температур выше 1406 К, получим в виде следующих зависимостей:

$U_ж + C_{гр} = UC$; $\Delta G^{\circ}_T = -84\,100 - 10{,}71\,T$;

$2U_ж + 3C_{гр} = U_2C_3$; $\Delta G^{\circ}_T = -212\,380 - 3{,}89\,T$;

$U_ж + 2C_{гр} = UC_2$; $\Delta G^{\circ}_T = -79\,500 - 16{,}95\,T$.

Отсюда для констант равновесия получим:

$$\lg K_{UC} = (-4410/T) - 0{,}559; \quad K_{UC} = a_C a_U; \quad (6.21)$$

$\lg K_{U_2C_3} = (-11\,093/T) - 0{,}203$; $K_{U_2C_3} = a_U^2 a_C^3$; (6.22)

$\lg K_{UC_2} = (-4150/T) - 0{,}885$; $K_{UC_2} = a_U a_C^2$. (6.23)

Для давлений насыщенного пара урана по данным [11, 18] с учетом стандартной теплоты сублимации урана, равной 529,276 кДж/моль [18], получим следующие уравнения:

$\lg p_U^\circ = -27\,644/T - 0{,}693 \cdot 10^{-3}\,T + 8{,}278$ (1048—1408 К);

$\lg p_U^\circ = -27\,644/T - 0{,}572 \cdot 10^{-3}\,T + 8{,}107$ (1408—2500 К). (6.24)

Уравнения (6.24) получены с учетом $\Delta H^\circ_{s,298}$ испарения урана по данным [18] и $\Delta \Phi^*_T$ по данным [11]. Этот симбиоз является вынужденным потому, что в более полных данных Г. Шика принята заниженная теплота испарения урана, не согласующаяся с более поздними исследованиями.

Значения давлений насыщенного пара урана, рассчитанных по уравнениям (6.24), и приведенные в работе данные [28] удовлетворительно согласуются.

Согласование уравнений ΔG_T° для образования карбидов урана проведено таким образом, чтобы получить известные по диаграмме состояния U—C температуры распада карбида U_2C_3 на UC и UC_2 —2053 К и температуры распада карбида UC_2 на U_2C_3 и $C_{гр}$.

Действительно, для реакции $U_2C_3 = UC + UC_2$; $\Delta G_T^\circ = \Delta G^\circ_{T,UC} + \Delta G^\circ_{T,UC_2} - \Delta G^\circ_{T,U_2C_3} = (212\,380 - 84\,100 - 79\,500) - (10{,}71 + 16{,}95 - 3{,}89)\,T = 48\,780 - 23{,}77\,T$ $\Delta G_T > 0$ при $T < 2053$ К.

Критерий $\Delta G_T > 0$ в данном случае можно использовать для определения невозможности протекания реакции распада карбида урана U_2C_3 на UC и UC_2 потому, что продуктами такого распада являются чистые фазы UC и UC_2, не образующие растворов. Константа равновесия для чистых фаз в данном случае равна $K = a_{UC} a_{UC_2}/a_{U_2C_3} = 1 \times 1/1 = 1$, поскольку считается, что указанные фазы растворов не образуют и их активности для каждой равны 1. Если бы продукты реакции образовывали растворы, то активности продуктов реакции нельзя было бы принять равными 1, поэтому нельзя и использовать критерий $\Delta G_T > 0$ для заключения о невозможности реакции. В данном случае продукты реакции не являются чистыми фазами, а образуют взаимные растворы, поэтому использование критерия $\Delta G_T > 0$ для заключения о невозможности распада является приближенным. Исходя из того, что энергия Гиббса образования карбидов урана в областях их гомогенности остается постоянной, принимаем $\Delta G_T > 0$ для определения температуры распада.

Сравнение уравнений ΔG_T° можно проводить также по реакции распада карбида UC_2 при температурах <1787 К. Реакцию распада карбида UC_2 и изменение энергии Гиббса для этого процесса запишем:

$$2UC_2 = U_2C_3 + C_{гр};\quad \Delta G_T = \Delta G^\circ_{T,U_2C_3} - 2\Delta G^\circ_{T,UC_2} = 2 \cdot 79\,500 - 212\,380 + (2 \times 16{,}95 - 3{,}89)\,T = -53\,380 + 30{,}01\,T.$$

Из этого уравнения следует, что изменение энергии Гиббса при температурах > 1780 К положительное. Поскольку в данном случае в продуктах реакции мы имеем чистые компоненты, то при температурах > 1780 К карбид UC_2 не распадается и является стабильным, а при температурах < 1780 К изменение энергии Гиббса отрицательно, поэтому, очевидно, происходит распад дикарбида урана до карбида U_2C_3 с выделением в отдельную фазу избыточного графита.

Эти замечания относительно использования критерия $\Delta G_T^\circ > 0$ для оценки возможности того или иного процесса приведены потому, что часто этот критерий используют необоснованно. Например при реакциях с образованием либо газообразных продуктов, либо с образованием растворов

константа может быть существенно меньше 1, но это не означает, что при положительном значении изменения энергии Гиббса такие реакции не имеют места. В указанных случаях критерий $\Delta G_T^\circ > 0$ для определения возможности реакции использовать нельзя.

В качестве первого приближения рассмотрим диссоциацию карбидов урана, принимая их стехиометрическими соединениями, т. е. без учета областей их гомогенности. Константы для карбидов урана, углерода и урана при нескольких температурах приведены в табл. 6.4. Кроме констант в табл. 6.4 приведены результаты расчета равновесия карбидов урана с углеродом U_2C_3—C в интервале 298—1780 К и UC_2—$C_{гр}$ в интервале 1780—2698 К. Как следует из результатов расчета соотношения урана и углерода в газовой фазе для U_2C_3—C существенно больше, чем в конденсированной фазе карбида U_2C_3 и следовательно диссоциация U_2C_3 протекает с образованием конденсированной фазы графита. При повышении температуры в условиях равновесия фаз UC_2—C суммарное соотношение атомов урана и углерода в интервале 2053—2300 К превышает 0,5, соответствующее дикарбиду урана. В результате интерполяции величин $\{\Sigma U/\Sigma C\}$ получим

$$\lg\{\Sigma U/\Sigma C\} = 10\,100/T - 5{,}011. \quad (6.25)$$

Температура при $\{\Sigma U/\Sigma C\} = 0{,}5$ по уравнению (6.25) равна 2144 К. Следовательно, при равновесном испарении (условия элемента Кнудсена — закрытая система) конгруэнтное испарение UC_2 возможно при ⩾2144 К. С учетом границы области гомогенности UC_2, равной C/U = 1,9 минимальная температура составляет 2134 К.

В табл. 6.5 приведены результаты расчета парциальных давлений и состава газовой фазы над системой UC—U_2C_3. Газовая фаза над системой до 1780 К почти не содержит примесей и состоит из атомов урана. Концентрация соединений урана с углеродом и углерода повышается в интервале 2000—2300 К. При 2300 К отношение $\{\Sigma U/\Sigma C\}$ над системой U_2C_3—UC составляет <1. Однако выше 2053 К U_2C_3 диспропорционирует на UC и UC_2, поэтому необходимо рассматривать равновесие между этими соединениями.

Результаты расчета равновесия UC—UC_2 в интервале 2053—2400 К приведены в табл. 6.6. Для суммарных давлений газовой фазы и урановых компонентов получим:

$$\lg\Sigma p = -31\,494/T + 6{,}367 \text{ (2053—2400К)}; \quad (6.26)$$

$$\lg\Sigma p_U = -29\,180/T + 5{,}203 \text{ (2053—2400 К)}. \quad (6.27)$$

Конгруэнтное испарение монокарбида урана, по данным табл. 6.6, более вероятно для закрытой системы в интервале 2300—2400 К.

Для отношении $\{\Sigma C/\Sigma U\}$ в газовой фазе по данным табл. 6.6 получим для закрытой системы (условия равновесия)

$$\lg\{\Sigma C/\Sigma U\}_p = -10\,972/T + 4{,}779 \text{ (2053—2400 К)}, \quad (6.28)$$

для открытой системы (условия потока)

$$\lg\{\Sigma C/\Sigma U\}_w = -11\,757/T + 5{,}506 \text{ (2053—2400 К)}. \quad (6.29)$$

С учетом того, что интервал гомогенности составляет C/U = 0,9÷1,15, на верхнем пределе интервала гомогенности минимальная температура конгруэнтного испарения монокарбида урана в условиях равновесия по уравнению (6.28) равна 2325 К, а в условиях открытой системы по уравнению (6.29) 2159 К. Для дикарбида урана по данным табл. 6.6 получим уравнения:

$$\lg\{\Sigma C/\Sigma U\}_p = -10\,132/T + 5{,}017 \text{ (2053—2300 К)}; \quad (6.30)$$

$$\lg\{\Sigma C/\Sigma U\}_w = -11\,100/T + 5{,}911 \text{ (1780—2000 К)}, \quad (6.31)$$

ТАБЛИЦА 6.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ U—C И РАВНОВЕСИЯ U_2C_3—C И UC_2—C

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1049	1408	1780	2000	2053	2300	2698
				Система U—C					
$-\lg p^{\circ}_{U}$	—	20,059	18,802	12,332	8,442	6,859	6,532	5,228	3,682
	85,921	20,368	19,093	12,549	8,663	7,060	6,726	5,380	3,738
$-\lg a_{U}a_{C}$	16,073	5,143	4,927	3,691	3,037	2,764	2,707	2,476	2,194
$-\lg a^{2}_{U}a^{3}_{C}$	36,359	11,193	10,634	8,082	6,435	5,750	5,606	5,026	4,314
$-\lg a_{U}a^{2}_{C}$	17,207	5,297	5,061	3,832	3,216	2,960	2,906	2,689	2,423
$-\lg p^{\circ}_{C}$	117,603	29,293	27,541	18,417	12,846	10,526	10,044	8,087	5,697
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C_x}$	117,603	29,293	27,512	18,245	12,586	10,230	9,701	7,588	4,942
$-\lg K'_{UC}$	76,959	18,815	17,661	11,658	7,991	6,465	6,146	4,854	3,270
$-\lg K'_{UC_2}$	214,976	54,338	51,150	34,564	24,435	20,212	19,337	15,768	11,391
	Равновесие U_2C_3—C					*Равновесие UC_2—C*			
$-\lg p_{U}$	104,100	25,656	24,119	16,373	11,659	9,819	9,438	7,917	6,105
$-\lg p_{UC}$	144,745	36,134	34,000	22,923	16,513	13,880	13,336	11,150	8,532
$-\lg p_{UC_2}$	124,331	29,051	28,051	18,434	12,915	10,659	10,189	8,323	6,108
$-\lg \Sigma p$	104,100	25,656	24,119	16,364	11,595	9,634	9,202	7,370	4,886
Объемный состав, %:									
U	100,00	99,97	99,95	97,84	85,22	65,24	58,02	28,36	6,04
UC	—	—	—	—	0,001	0,006	0,007	0,02	0,02
UC_2	—	0,005	0,01	0,85	4,72	9,43	10,30	11,13	6,00
ΣC_x	—	0,02	0,04	1,31	10,06	25,32	31,67	60,49	87,94
$\Sigma C/\Sigma U$	$10^{-23,93}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,037	0,287	0,917	1,209	4,091	19,6

ТАБЛИЦА 6.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ U_2C_3—UC

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1049	1408	1780	2000	2053	2300
$-\lg a_{C}$	4,213	0,907	0,780	0,700	0,361	0,222	0,192	(0,074)
$-\lg a_{U}$	11,860	4,236	4,147	2,991	2,676	2,542	2,515	(2,402)
$-\lg p_{C}$	121,816	30,200	28,321	19,414	13,207	10,748	10,236	(8,161)
$-\lg p_{U}$	97,781	24,295	22,949	15,323	11,118	9,401	9,047	(7,630)
$-\lg p^{\circ}_{UC}$	142,638	35,680	33,609	23,029	16,334	13,684	13,137	(10,937)
$-\lg p_{UC_2}$	118,01	30,357	28,441	19,587	13,097	10,685	10,182	(8,184)
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	121,816	30,200	28,320	19,412	13,170	10,611	10,062	(7,754)
$-\lg \Sigma p$	97,781	24,295	22,949	15,323	11,110	9,354	8,979	(7,332)
Объемный состав, %:								
U	100,00	100,00	100,00	99,99	98,10	89,78	85,47	(49,23)
UC	—	—	—	—	—	0,005	0,007	(0,02)
UC_2	—	—	—	0,005	1,03	4,67	6,26	(13,75)
ΣC_x	—	—	—	0,008	0,87	5,54	8,26	(37,00)
$\{\Sigma U/\Sigma C\}_p$	—	—	—	—	—	—	3,54	0,896
$\{\Sigma U/\Sigma C\}_w$	—	—	—	—	16,37	2,466	1,618	0,269

ТАБЛИЦА 6.6

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ $UC—UC_2$

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %
	T=2053 К		T=2300 К		T=2400 К	
U	9,040	85,93	7,491	69,68	7,044	51,52
UC	13,137	0,007	10,937	0,03	10,225	0,03
UC_2	10,189	6,10	8,323	10,26	7,689	11,67
C	10,243	5,38	8,300	10,82	7,588	14,72
C_2	11,437	0,34	9,250	1,21	8,344	2,58
C_3	10,624	2,24	8,431	8,00	7,467	19,45
C_4	—	—	12,239	0,002	11,013	0,006
C_5	—	—	11,805	0,003	10,496	0,02
Σp	8,974	100,0	7,334	100,0	6,756	100,0
$\{\Sigma C/\Sigma U\}_p$	0,273	—	0,725	—	1,61	—
$\{\Sigma C/\Sigma U\}_w$	0,601	—	1,72	—	4,05	—

ТАБЛИЦА 6.7

ПАРАМЕТРЫ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ УРАНА ПО ДАННЫМ [18]

T, К	x	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$	x	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$	y	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$
	$U—UC_x$			$UC_x—UC_y$			$UC_y—C$		
2053	0,90	12,351	6,932	1,08 (1,7)	10,244	9,039	1,88	10,044	9,439
2100	0,90	11,741	6,811	1,10 (1,65)	9,837	8,715	1,90	9,635	9,119
2300	0,90	9,978	5,813	1,15 (1,47)	8,300	7,491	1,90	8,087	7,907
2400	0,90	9,212	5,380	1,28 (1,28)	7,588	7,044	1,90	7,411	7,398
2500	0,90	8,537	4,956	—	—	—	1,9	6,789	6,926
2798	1,00	6,834	3,874	—	—	—	1,9	5,200	5,741

ТАБЛИЦА 6.8

КОЭФФИЦИЕНТЫ A И B В УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ $\lg p_C$ И $\lg p_U$ В ОБЛАСТЯХ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ УРАНА $\lg p_i = Ay^2+B$

T, К	$\lg p_C$		$\lg p_U$		$\lg p_C$		$\lg p_U$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
	Карбид UC				Карбид UC_2			
2053	5,912	—17,145	—5,912	—2,143	0,311	—11,143	—0,621	—7,244
2100	4,760	—15,597	—4,760	—2,955	0,228	—10,458	—0,455	—7,476
2300	3,274	—12,630	—3,274	—3,161	0,147	—8,618	—0,294	—6,856
2400	1,912	—10,761	—1,912	—3,831	0,110	—7,808	—0,220	—6,603

согласно которым минимальная температура равновесного испарения для закрытой системы составляет 2138 К, а для открытой — 1971 К. Различие минимальных температур конгруэнтного испарения для открытой и закрытой систем, как следует из этих данных, остается постоянным, так же как и разность температур начала конгруэнтного испарения моно- и дикарбида.

В табл. 6.7 приведены области гомогенности карбидов урана и парциальные давления углерода и урана на границах областей гомогенности. При температурах >2400 К области гомогенности карбидов UC и UC_2 смыкаются, образуя непрерывный ряд твердых растворов.

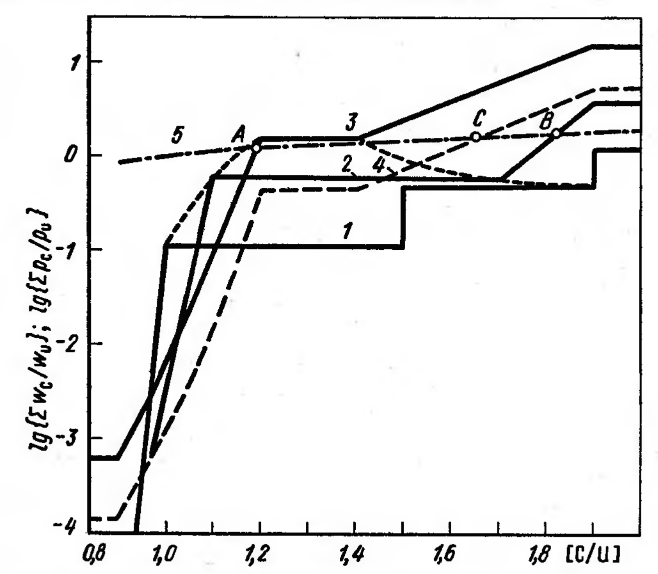


Рис. 6.3. Зависимость $\lg \Sigma w_C/w_U$ (*1—3*) и $\lg\{\Sigma p_C/p_U\}$ *4* от состава карбида при температурах 1873 (*1*), 2073 (*2*), 2373 (*3*, *4*) (кривая *5* — линия конгруэнтных скоростей испарения)

Принимая, что в областях гомогенности химических соединений активности, а следовательно и парциальные давления, компонентов изменяются по уравнениям [34]

$$\lg p_i = Ay^2+B, \quad (6.32)$$

где $y = N_i/N_j$, в данном случае C/U — отношение мольных концентраций компонентов.

В табл. 6.8 приведены коэффициенты A и B уравнения (6.32) для областей гомогенности моно- и дикарбида урана. Как показал анализ, интервал твердых растворов между UC и UC_2 не описывается одним уравнением вида $\lg p_i = Ay^2+B$. Аналогичные расчеты были проведены и для температур 1873, 2073, 2173 и 2373 К.

Результаты расчетов отношения суммарных скоростей испарения углерода (Σw_C) к скоростям испарения урана (w_U) без учета газообразных соединений UC и UC_2 приведены на рис. 6.3. Кривые *1*, *2* и *3* для ($\Sigma w_C/w_U$), соответственно, для температур 1873, 2073 и 2373 К. Кривая *4* дана для закрытой системы при 2373 К, т. е. для отношений суммы парциальных давлений углерода $\{\Sigma p_C\}$ к давлению пара урана. Кроме того на

рис. 6.3 показана штрих-пунктирная кривая *5*, соответствующая равиым составам конденсированной и газовой фаз.

Как видно из рис. 6.3, кривая *1* при 1873 К во всем интервале составов не пересекает кривой *5*. Следовательно, при этой температуре система U—C ие имеет конгрузитио испаряющихся составов. Кривые *2* и *3* пересекают кривую *5* в точках *B* и *A* соответственно. Из этого следует, что при 2073 К испаряющийся конгрузитио в открытой системе состав в точке *B* находится в области гомогенности карбида UC_2. Ниже показаио, что минимальная температура испаряющихся конгрузнтно составов дикарбида с учетом образования в газовой фазе UC и UC_2 равна 1971 К.

Кривая *3* пересекает кривую *5* в точке *A* в области гомогеиности карбида UC. В расчетах с учетом образования газообразиого карбида UC_2, приведенных выше, минимальная температура, при которой карбид UC переходит в газовую фазу конгруэнтно, составляет 2159 К. Кривая *4*, характеризующая испарение в закрытой системе, по расчетам без учета UC_2 газ пересекает (см. рис. 6.3) кривую *5* в области гомогеиности дикарбида урана — точка *C*. Однако при учете образования в газовой фазе карбида UC_2 насыщеиие газовой фазы углеродом иаступает при более низких температурах и, как следует из уравнения (6.28), минимальиая температура, при которой по верхней границе C/U в закрытой системе наступает насыщение, равиа 2295 К.

Как видно из изложенного, система U—C характеризуется сложиыми переходами и коигруэнтное испарение кристаллических фаз карбидов урана по оцеикам, приведенным выше, иачииается лишь при температурах >1970 К.

Для жидкого состояния карбидов урана даниые для расчетов отсутствуют. Однако, учитывая существенное различие температур кипеиия графита и урана и относительно иебольшие энергии Гиббса образования карбидов ураиа, можно заключить, что с повышеиием температуры коигруэнтный состав U—C смещается в сторону умеиьшения концентрации углерода в системе C/U<1, вплоть до следовых коицеитраций при температуре кипения урана.

3. СИСТЕМА Pu—C

Диаграмма состояния Pu—C приведеиа иа рис. 6.4. В системе Pu—C образуются три карбида плутония PuC, Pu_2C_3 и PuC_2, которые плавятся по перитектическим реакциям при 1973, 2370 и 2570 К [18]. Температура плавления плутоиия составляет 913 К [28, 39].

Значеиия давлений насыщенного пара плутония по даииым [28] приведены ниже:

T, K	298—913	913—2000	2000—3000	3000—3563
$\lg p^0_{Pu}$	$-17903/T+$ $+5{,}462$	$-17240/T+$ $+4{,}756$	$-17485/T+$ $+4{,}878$	$-18018/T+$ $+5{,}056$

Растворимость углерода в плутоиии по даииым [18] определяется выражением:

$$\lg [x_C] = -2300/T + 0{,}5\ (973-1223\ \text{K}). \qquad (6.33)$$

Для измеиеиия энергии Гиббса образоваиия карбидов плутоиия из компонеитов в стаидартных состояниях по даииым [26]

$$2Pu_ж + 3C = Pu_2C_3;\ \Delta G^0_T = -132\,214 - 16{,}32T\ (913-2273\ \text{K}); \qquad (6.34)$$

$$Pu_ж + 2C = PuC_2;\ \Delta G^0_T = -44350 - 22{,}59\,T\ (913-2525\ \text{K}). \qquad (6.35)$$

Даиные об энергии Гиббса образоваиия моиокарбида плутоиия отсутствуют, а тепловой эффект для этого карбида, как и для других карбндов плутония, в справочниках [18, 20] приводится с большими различиями от +15 до —50 кДж/моль.

Согласно диаграмме состояиия Pu—C при 2023 К сосуществуют три коиденсироваиные фазы Pu_2C_3—PuC_2—C. Поскольку a_C в этой точке равны 1, активиости плутоиии в карбидных системах одииаковы, то $\Delta G^0_{2023\ K;\ Pu_2C_3} = 2\Delta G^0_{2023\ K;\ PuC_2}$. С учетом этого соотношеиия, прииияв за основу эиергию Гиббса образоваяйя Pu_2C_3, откорректировали тепловой эффект образования дикарбида плутония. В результате для $\Delta G^0_{T,\ PuC_2}$ получили уравиеиие:

$$\Delta G^0_{T,\ PuC_2} = -36\,900 - 22{,}59T\ (913-2525\ \text{K}). \qquad (6.36)$$

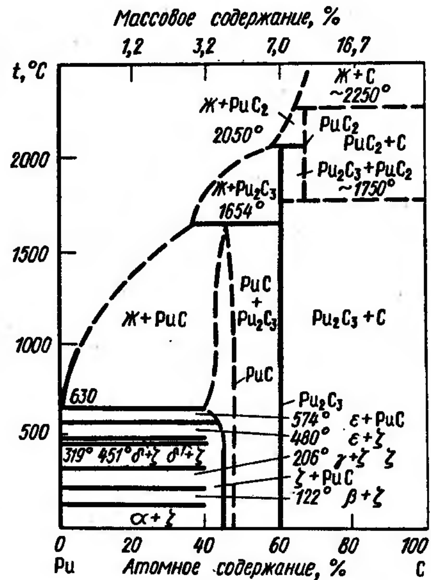


Рис. 6.4. Диаграмма состояиия Pu—C

Для моиокарбида в результате анализа подобия систем U—C и Pu—C получеио эмпирическое уравиеиие энергии Гиббса:

$$\Delta G^0_{T,\ PuC} = -50\,200 - 6{,}49T\ (913-2023\ \text{K}). \qquad (6.37)$$

Термодииамические коистанты карбидов плутоиия, используя уравнения (6.34), (6.36) и (6.37), можио определить по формулам:

$$\lg a_{Pu}\, a_C = -2622/T - 0{,}339\ (913-2023\text{K}); \qquad (6.38)$$

$$\lg a^2_{Pu}\, a^3_C = -6906/T - 0{,}852\ (913-2370\ \text{K}); \qquad (6.39)$$

$$\lg a_{Pu}\, a^2_C = -1927/T - 1{,}18\ (2023-2525\ \text{K}). \qquad (6.40)$$

В работах [63, 64] имеются лишь предположеиия о вероятиости образования газообразных соедииений плутония с углеродом. По аналогии с торием и ураном, вероятно такими соедииениями могут быть PuC и PuC_2. Эиергии атомизации молекул PuC и PuC_2 оцениваем по экстраполяции даиных в ряду с торием и ураиом: $D_{0,\ PuC} = 435$ кДж/моль, $D_{0,\ PuC_2} =$

= 1250 кДж/моль. Учитывая эти значения по обобщенным уравнениям (5.2) и (5.3) для констант атомизации, получим:

$$\lg K'_{PuC} = -23\,470/T+5{,}829; \qquad (6.41)$$

$$\lg K'_{PuC_2} = -66\,473/T+13{,}823. \qquad (6.42)$$

В табл. 6.9 приведены термодинамические константы системы Pu—C и составы газовой фазы в условиях равновесия карбидов Pu_2C_3 до 2023 K и PuC_2 от 2023 до 2525 K с углеродом.

Для давления пара плутония над системами Pu_2C_3—C и PuC_2—C по табл. 6.9 получим: над Pu_2C_3—C

$$\lg p_{Pu} = -20\,693/T+4{,}330\ (913-2023\ \text{K}); \qquad (6.43)$$

над PuC_2—C

$$\lg p_{Pu} = -19\,313/T+3{,}648\ (2023-2525\ \text{K}). \qquad (6.44)$$

ТАБЛИЦА 6.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pu—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИЯХ ФАЗ Pu_2C_3—C И PuC_2—C

Параметры	Температура, K							Данные
	913	1000	1510	1800	2023	2370	2525	
	Система Pu—C							
$-\lg p^0_{Pu}$	14,127	12,476	6,732	4,822	3,766	2,510	2,058	[28]
$-\lg a_{Pu} a_C$	3,211	2,961	2,087	1,796	1,635	—	—	Уравнение (6.38)
$-\lg a^2_{Pu} a^3_C$	8,416	7,758	5,456	4,689	4,266	3,766	—	(6.39)
$-\lg a_{Pu} a^2_C$	—	—	—	—	2,133	1,993	1,943	(6.40)
$-\lg K'_{PuC}$	19,877	17,641	9,818	7,210	5,773	4,074	3,466	(6.41)
$-\lg K'_{PuC_2}$	59,006	52,670	30,506	23,118	19,046	14,233	12,511	(6.42)
$-\lg p^0_C$	32,874	29,293	16,772	12,606	10,313	7,612	6,650	[28]
$-\lg K'_{C_2}$	28,311	25,297	14,731	11,198	9,248	6,940	6,114	[28]
$-\lg K'_{C_3}$	62,178	55,606	32,566	24,863	20,609	15,574	13,770	[28]
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	32,874	29,293	16,705	12,434	9,997	7,036	5,999	[28]
	Равновесие Pu_2C_3—C				*Равновесие PuC_2—C*			
$-\lg a_{Pu}$	4,208	3,879	2,728	2,345	2,133	1,993	1,943	—
$-\lg p_{Pu}$	18,335	16,355	9,460	6,167	5,899	4,503	4,001	—
$-\lg p_{PuC}$	31,382	28,007	16,414	11,563	10,439	8,041	7,185	—
$-\lg p_{PuC_2}$	25,077	22,271	12,498	8,261	7,469	5,494	4,790	—
$-\lg \Sigma p$	18,335	16,355	9,460	6,164	5,887	4,460	3,932	—
Объемный состав, %:								
Pu	100,00	100,00	99,91	99,20	97,37	90,47	85,23	—
PuC	—	—	—	—	0,003	0,03	0,06	—
PuC_2	—	—	0,9	0,80	2,62	9,24	13,86	—
ΣC_x	—	—	—	—	0,008	0,26	0,85	—

Для суммарного давления газовой фазы над PuC_2—C получим:

$$\lg \Sigma p = -19\,893/T+3{,}946\ (2023-2525\ \text{K}). \qquad (6.45)$$

В работе [18] по экспериментальным данным над системой PuC_2—C в интервале 2000—2500 K [64] приводится уравнение

$$\lg \Sigma p = -17\,920/T+2{,}799, \qquad (6.46)$$

которое удовлетворительно согласуется в указанном интервале температур с расчетным уравнением (6.45).

Результаты расчета равновесия PuC—Pu_2C_3 приведены в табл. 6.10.

В табл. 6.10 для температуры 2370 K приведен состав газовой фазы равновесный над системой Pu_2C_3—PuC_2. Для давления пара плутония над системой PuC—Pu_2C_3, по данным табл. 6.10, получим:

$$\lg p_{Pu} = -18\,202/T+4{,}593\ (913-2053\ \text{K}). \qquad (6.47)$$

ТАБЛИЦА 6.10

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ PuC—Pu_2C_3

Параметры	Температура, K					
	913	1000	1500	1800	2023	2370
	Равновесие PuC—Pu_2C_3					*Pu_2C_3—PuC_2*
$-\lg a_C$	1,994	1,836	1,282	1,097	0,996	0,220
$-\lg a_{Pu}$	1,217	1,125	0,85	0,699	0,639	1,553
$-\lg p_{Pu}$	15,344	14,312	7,537	5,521	4,405	4,063
$-\lg p_C$	34,868	31,129	18,054	13,703	11,309	7,832
$-\lg p^0_{PuC}$	30,335	27,800	15,773	12,014	9,941	7,821
$-\lg p_{PuC_2}$	26,074	23,900	13,139	9,809	7,977	5,494
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	34,868	31,129	18,054	13,700	11,301	7,546
$-\lg \Sigma p$	15,344	14,312	7,537	5,521	4,405	4,047
Объемный состав, %:						
Pu	100,00	100,00	100,00	99,995	99,97	96,38
PuC	—	—	—	—	—	0,02
PuC_2	—	—	—	0,005	0,03	3,57
ΣC_x	—	—	—	—	—	0,03

Уравнение (6.47) существенно отличается от приводимого в работе [18] по экспериментальным данным [65] над PuC:

$$\lg p_{Pu} = -51\,100/T+22{,}3\ (1773-1838\ \text{K}). \qquad (6.48)$$

Наклон кривой по уравнению (6.48) велик и при 2290 K давление плутония над PuC достигает 1 атм. В интервале действия этой зависимости отклонения не очень велики и при 1850 K давления пара плутония по уравнениям (6.47) и (6.48) совпадают. Однако для расчетов в более широком интервале температур следует использовать уравнение (6.47), хотя оно получено с использованием эмпирически подобранной энергии Гиббса для образования PuC из компонентов в стандартных состояниях. Из табл. 6.10 следует, что над системой PuC—Pu_2C_3 практически единственным компонентом газовой

фазы являются пары плутония и лишь в условиях равновесия фвз Pu_2C_3—PuC_2 появляются в паре молекулы PuC_2, расчет которых проведен на основе оценки энергии втомизвции этих молекул.

Глава 7
КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVA

Элементы группы IVA образуют прочные монокврбиды, которые находят широкое практическое применение.

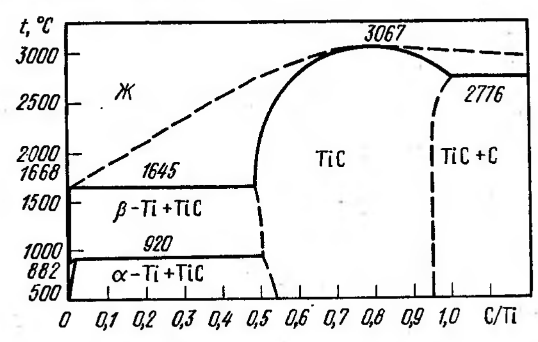


Рис. 7.1. Диаграмма состояния Ti—C [18]

1. СИСТЕМА Ti—C

В системе Ti—C образуется карбид TiC с широкой областью гомогенности. Диаграмма состояния системы приведена на рис. 7.1 [27]. Ниже приведены пределы растворимости углерода [27] в α-Ti и β-Ti [(ат.) %]:

$$\lg[C] = -1800/T+1{,}74\ (873-1193\text{K});$$
$$\lg[C] = -2100/T+1{,}40\ (1193-1918\ \text{K}). \quad (7.1)$$

Температура превращения α→β под влиянием растворенного углерода в титане повышается от 1155 до 1193 К.

Для ΔG°_T образования TiC из компонентов в стандартных состояниях ниже приведены следующие выражения:

T, К	298—1193	1193—1973	
ΔG°_T	$-182840+10{,}08T$	$-186600+13{,}22T$	[27]
ΔG°_T	$-184765+12{,}55T$	(298—1943 К)	[26]

T, К	298—1155	1155—1950	1950—3213
ΔG°_T	$-187360+13{,}43T$	$-187570+14{,}18T$	$-207160+24{,}23T$ [11]

T, К	3213—3550	3550—4000	
ΔG°_T	$-122200-2{,}22T$	$-548190+117{,}78T$	[11]

Для расчетов принимаем данные [11]. Давление насыщенного пара титана [28] определяется по формулам:

$$\lg p^\circ_{Ti} = -24\,681/T+7{,}595\ (298-1156\ \text{K});$$
$$\lg p^\circ_{Ti} = -24\,004/T+7{,}009\ (1156-1944\ \text{K}); \quad (7.2)$$
$$\lg p^\circ_{Ti} = -22\,257/T+6{,}111\ (1944-3642\ \text{K}).$$

В газообразном состоянии идентифицированы карбиды TiC, TiC_2 и TiC_4, энергии атомизации которых соответственно равны 473±60, 1160±±14 и 2400±23 кДж/моль. Для констант атомизации по уравнениям (5.2)—(5.4) получим:

$$\lg K'_{TiC} = -25\,358/T+5{,}913; \quad (7.3)$$
$$\lg K'_{TiC_2} = -61\,738/T+13{,}609; \quad (7.4)$$
$$\lg K'_{TiC_4} = -127\,638/T+29{,}140. \quad (7.5)$$

Термодинамические константы системы Ti—C приведены в табл. 7.1, из которой следует, что при температурах до 1944 К практически единственным компонентом газовой фазы является титан, давление пара которого определяется уравнениями:

T, К	1000—1944	1944—2500	2500—3213	3213—4000
$\lg p_{Ti}$	$-33936/T+$ $+7{,}820$	$-33343/T+$ $+7{,}566$	$-32851/T+$ $+7{,}329$	$-30881/T+$ $+6{,}716$
$\lg \Sigma p$	$-33994/T+$ $+7{,}878$	$-34614/T+$ $+8{,}197$	$-37143/T+$ $+9{,}208$	$-39732/T+$ $+10{,}014$
$\lg p_{Ti}$	$-33600/T+$ $+7{,}652$ [18]			

При повышении температуры в газовой фазе над системой TiC—C повышается концентрация углерода и для отношения {C/Ti} в газовой фазе получим уравнения:

T, К	1000—2500	2500—3213	3213—4000
lg{C/Ti}	$-5363/T+2{,}187$	$-8526/T+3{,}452$	$-9472/T+3{,}747$

Отсюда при температуре кипения системы 3967 К концентрация углерода в равновесной газовой фазе в 24 раза больше концентрации титана. Следовательно, в системе TiC—C расплав будет обогащаться титаном.

Из табл. 7.1 следует, что в интервале 1944—2500 К диссоциация TiC приобретает конгруэнтный характер. Для суммарного состава газовой фазы над системой TiC—C для интервалв 1944—2500 К получим:

$$\lg\{Ti/C\} = 11\,613/T-4{,}687. \quad (7.6)$$

При наличии области гомогенности TiC на диаграмме состояния (рис. 7.1) C/Ti = 0,53÷0,95, минимальная температурв конгруэнтного испарения карбида титана состава правой границы по уравнению (7.6) равна 2490 К.

Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию TiC_y при 3000 К. Область гомогенности карбида TiC_y при 3000 К $y = 0{,}6 \div 1{,}0$; $\lg a_{Ti}\, a_C = -2{,}342$ [11]. На левой границе области гомогенности $x_{Ti} \approx a_{Ti} = 0{,}62$, $\lg a_C = -2{,}342+ +0{,}206 = -2{,}136$, на правой $a_C = 1$; $\lg a_{Ti} = -2{,}342$.

Учитывая, что активности и давления пара титана и углерода в области гомогенности карбида подчиняются закономерности $\lg a_i = A+By^2$, получим:

$$\lg p_{Ti} = -0{,}28-3{,}338\,y^2;\ \lg p_C = -7{,}643+3{,}338\,y^2. \quad (7.7)$$

Балансовое уравнение имеет вид:

$$\Sigma p_C = y\Sigma p_{Ti};\ p_C+2p_{C_2}+3p_{C_3}+(1-y)p_{TiC}+(2-y)p_{TiC_2} = yp_{Ti}. \quad (7.8)$$

Учитывая, что основным компонентом, содержащим углерод при 3000 К, является C_3, для первичной оценки используем уравнение: $yp_{Ti} \approx 3p_{C_3}$.

Далее учитываем $p_{Ti}p_C = 10^{-7{,}923}$, $p_{C_3} = 10^{9{,}3924} \cdot P^3_C$. Отсюда

ТАБЛИЦА 7.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ti—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ TiC—C

Параметры	Температура, К								Библиографический источник
	1000	1155	1500	1944	2500	3213	3600	4000	
				Система Ti—C					
$-\lg p^{0}_{Ti}$	17,054	13,755	8,974	5,338	2,747	0,793	0,0716	−0,520	[28]
$-\lg a_C \cdot a_{Ti}$	9,062	7,773	5,811	4,299	3,0 64	2,102	1,889	1,004	[11]
$-\lg p^{0}_{C}$	29,293	24,250	16,772	11,065	6,789	3,484	2,245	1,225	[28]
$-\lg K'_{C_2}$	25,297	21,048	14,731	9,888	6,240	3,403	2,332	1,442	[28]
$-\lg K'_{C_3}$	55,606	46,340	32,566	22,010	14,046	7,847	5,504	3,556	[28]
$-\lg K'_{C_4}$	75,405	62,479	43,292	28,624	17,617	9,099	5,895	3,278	[28]
$-\lg K'_{C_5}$	104,703	86,889	60,456	40,253	25,085	13,327	8,898	5,221	[28]
$-\lg K'_{TiC}$	19,445	16,042	10,992	7,131	4,230	1,979	1,131	0,427	Расчет по D_0
$-\lg K'_{TiC_2}$	48,129	39,844	27,550	18,149	11,086	5,606	3,540	1,826	То же
$-\lg K'_{TiC_4}$	98,498	81,369	55,952	36,517	21,915	10,585	6,315	2,770	»
				Равновесие TiC—C					
$-\lg p_{Ti}$	26,116	21,528	14,785	9,637	5,811	2,895	1,961	1,004	—
$-\lg p_{TiC}$	35,964	29,736	20,565	13,571	8,370	4,400	3,075	1,802	—
$-\lg p_{TiC_2}$	36,573	30,184	20,779	13,618	8,302	4,257	2,911	1,628	—
$-\lg p_{TiC_4}$	45,141	37,158	25,921	17,380	11,050	6,246	4,626	3,134	—
$-\lg p^{0}_{C_2}$	33,289	27,475	18,813	12,247	7,337	3,575	2,159	1,007	—
$-\lg p^{0}_{C_3}$	32,274	26,449	17,751	11,198	6,320	2,622	1,232	0,118	—
$-\lg p^{0}_{C_4}$	41,768	34,548	23,797	15,641	9,537	4,857	3,087	1,661	—
$-\lg p^{0}_{C_5}$	41,763	34,388	23,406	15,078	8,858	4,116	2,329	0,903	—
$-\lg \Sigma p$	26,116	21,527	14,780	9,609	5,649	2,352	1,047	−0,081	—
Объемный состав, %:									
Ti	99,93	99,81	98,87	93,68	68,94	28,67	12,19	8,22	—
TiC	—	—	—	0,01	0,19	0,90	0,94	1,28	—
TiC_2	—	—	—	0,01	0,22	1,25	1,37	1,95	—
TiC_4	—	—	—	—	—	0,01	0,03	0,06	—
C	0,07	0,19	1,02	3,50	7,25	7,39	6,34	4,94	—
C_2	—	—	0,01	0,23	2,05	5,99	7,72	8,16	—
C_3	—	—	0,11	2,57	21,35	53,76	65,29	63,21	—
C_4	—	—	—	—	0,01	0,31	0,91	1,81	—
C_5	—	—	—	—	0,06	1,72	5,22	10,37	—
[Ti/C]	1500	517	72,9	19,34	0,9076	0,1589	0,05784	0,04139	—

$y \cdot 10^{-17,790} \approx p^4_C$ и при $y=1$ $\lg p_C = -4,448$. Однако $y<1$, и, учитывая уравнения (7.7) и (7.8), получим $\lg y + \lg p_{Ti_2} \approx \lg 3 + 3 \lg p_C + 9,3924$ или $\lg y - 0,28 - 3,338\, y^2 = 0,477 + 9,3924 - 3 \cdot 7,643 + 10,014\, y^2$; $y=0,978$ (без учета $\lg y$). Принимая последовательно y равным 0,97; 0,98; 0,973 и 0,974, получим следующие данные:

	$y=0,97$		$y=0,98$		$y=0,973$		$y=0,974$	
	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$
Ti	−3,421	37,931	−3,486	32,659	−3,440	36,308	−3,4467	35,752
C	−4,502	3,148	−4,437	3,656	−4,4828	3,290	−4,4763	3,340
C_2	−4,895	1,274	−4,764	1,722	−4,8556	1,394	4,8426	1,437
C_3	−4,114	7,691	−3,919	12,050	−4,056	8,790	4,0365	9,194
C_4	−6,791	0,016	−6,531	0,029	−6,714	0,019	−6,688	0,021
C_5	−6,257	0,055	−5,932	0,117	−6,161	0,069	−6,128	0,074
TiC	−5,583	0,261	−5,583	0,261	−5,583	0,261	−5,583	0,261
TiC_2	−5,455	0,351	−5,390	0,407	−5,436	0,366	−5,429	0,372
Σ	−3,295	50,727	−3,293	50,901	−3,297	50,497	−3,297	50,451
y	—	0,78	—	1,35	—	0,92	—	0,969

Учет всех компонентов i газовой фазы дает конгруэнтный состав газовой фазы при [C/Ti]=0,974. Отсюда для суммарного давления газовой фазы в интервале 2500—3000 К получим:

$$\lg \Sigma p = -35\,280/T + 8,463. \qquad (7.9)$$

Расчет состава газовой фазы при 3213 К, которая по данным [11] является температурой плавления TiC, дает, что конгруэнтный состав карбида имеет (C/Ti)=0,9 и суммарное давление газовой фазы $\lg \Sigma p = -2,517$. Это давление получим и по уравнению (7.9). Отсюда следует, что уравнение (7.9) справедливо для конгруэнтной диссоциации кристаллического TiC вплоть до температуры плавления.

Для высокотемпературного состава системы Ti—C выше температуры плавления TiC_y диаграмма состояния не установлена. При анализе расплавов системы Ti—C с учетом, что при конгруэнтном испарении суммарное давление газовой фазы минимально для 4200 К $\lg K_{TiC} = \lg a_{Ti}\, a_C = -1,437$ [11] по балансовому уравнению

$$y p_{Ti} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5} + (1-y)\, p_{TiC} + (2-y)\, p_{TiC_2} + (4-y)\, p_{TiC_4}, \qquad (7.10)$$

получено, что конгруэнтный состав в системе реализуется при $y=1,014$. Параметры газовой фазы приведены ниже:

i	Ti	TiC	TiC_2	TiC_4	C	C_2	C_3	C_4
$-\lg p_i$	0,263	1,353	1,602	3,873	1,215	1,370	0,924	2,760
i, %	64,71	5,26	2,96	0,02	7,23	5,06	14,12	0,21
i	C_5	Σ	[C/Ti]					
$-\lg p_i$	2,430	0,0739	—					
i, %	0,44	100,0	1,014					

Если принять раствор Ti—TiC_{y_0} или Ti—[C] идеальным, то для активностей и парциальных давлений титана и углерода в расплавах получим следующие уравнения:

$$\lg a_C = -0,403 - \alpha(y_0^2 - y^2); \qquad (7.11)$$

$$\lg a_{Ti} = -1,034 + \alpha(y_0^2 - y^2); \qquad (7.12)$$

$$\lg p_C = -1,215 - \alpha(y_0^2 - y^2); \qquad (7.13)$$

$$\lg p_{Ti} = -0,263 + \alpha(y_0^2 - y^2), \qquad (7.14)$$

где $y_0 = 1,014$; коэффициент α определяли по тепловому эффекту образования $TiC_{y,ж}$ из $Ti_ж$ и C, равному —122,687 кДж/моль $\alpha = -\Delta H/19,146T$ и при 4200 К $\alpha = 1,526$.

Вместе с тем, при $y=0$ $\lg a_{Ti}=0$, отсюда $\alpha=1{,}034/y_0^2=1{,}0056$. Принимая нормированное значение $\alpha=1{,}0056$

$$\lg a_{Ti}=-1{,}034+1{,}0056\,(1{,}014^2-y^2)=-1{,}0056y^2;$$

$$\lg p_{Ti}=-0{,}771-1{,}0056y^2; \qquad (7.15)$$

$$\lg a_C=-0{,}403-1{,}034+1{,}0056y^2=-1{,}437+1{,}0056y^2;$$

$$\lg p_C=-2{,}249+1{,}0056y^2. \qquad (7.16)$$

Из уравнений (7.15) и (7.16) следует, что при $a_C=1$ $y=1{,}195$, т. е. при $y>1{,}195$ для 4200 К выделяется фаза углерода $C_ж$.

При конгруэнтном испарении расплава $TiC_{1,014}$ суммарное давление составляет 0,84 атм. Для конгруэнтного испарения TiC_y в интервале 3213—4200 К получим

$$\lg \Sigma p=-33\,414/T+7{,}882. \qquad (7.17)$$

Температура кипения составит 4239 К.

Для давления пара титана и суммарного давления титансодержащих компонентов газовой фазы при конгруэнтном испарении расплавов Ti—C получим:

$$\lg p_{Ti}=-32\,731/T+7{,}530 \ (3213—4200\ К); \qquad (7.18)$$

$$\lg \Sigma p=-33\,251/T+7{,}706 \ (3213—4200\ К). \qquad (7.19)$$

В работе [22] указана завышенная температура кипения TiC.

2. СИСТЕМА Zr—C

Фазовая диаграмма системы Zr—C приведена на рис. 7.2. Карбид ZrC имеет широкую область гомогенности. Изменение энергии Гиббса при образовании ZrC из компонентов в стандартных состояниях [26] определяется по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ=-196\,648+9{,}20T \ (298—2125\ К).$$

В работе [11] приведены таблицы термодинамических констант ZrC для интервала 0—5000 К. Данные о газообразных соединениях циркония с углеродом неизвестны. Однако в аналогах группы IVA Периодической системы элементов Д. И. Менделеева в титане и гафнии образуются газо-

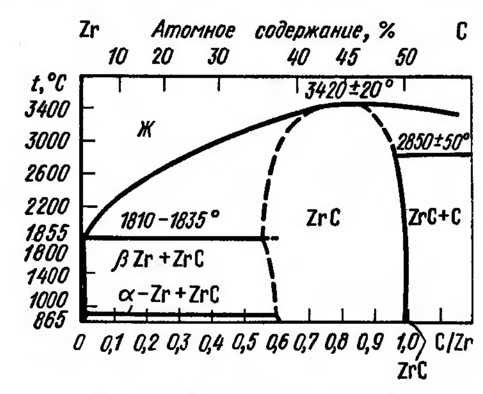


Рис. 7.2. Диаграмма состояния Zr—C

ТАБЛИЦА 7.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Zr—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ZrC—C

Параметры	Температура, К									Библиографический источник
	1000	1500	2125	2500	3000	3693	4000	4644	5000	
Система Zr—C										
$-\lg a_C\cdot a_{Zr}$	10,011	6,515	4,468	3,672	2,937	2,281	2,164	1,987	1,443	[11]
$-\lg p^\circ_{Zr}$	23,891	13,558	7,510	5,402	3,426	1,590	0,985	−0,019	−0,461	[28]
$-\lg p_C$	29,293	16,772	9,426	6,789	4,305	1,988	1,225	0,104	−0,371	[28]
$-\lg p_C\cdot p_{Zr}$	63,195	36,845	21,404	15,405	10,668	5,859	4,374	2,091	1,814	—
$-\lg K'_{ZrC}$	21,222	12,150	6,814	4,892	3,078	1,376	0,810	−0,134	−0,551	Уравнение (7.20)
Равновесие ZrC—C										
$-\lg p_{Zr}$	33,902	20,073	11,978	9,074	6,363	3,871	3,149	1,968	1,443	—
$-\lg p_{ZrC}$	41,943	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206	1,623	—
$-\lg p^\circ_{C_2}$	33,289	18,813	10,345	7,337	4,499	1,883	1,007	−0,119	−0,579	—
$-\lg p^\circ_{C_3}$	32,274	17,751	9,329	6,320	3,522	0,975	0,118	−0,808	−1,161	—
$-\lg p^\circ_{C_4}$	41,768	23,797	13,302	9,537	6,002	2,755	1,661	0,494	0,053	—
$-\lg p^\circ_{C_5}$	41,763	23,406	12,696	8,858	5,270	2,004	0,903	−0,106	−0,457	—
$-\lg \Sigma p$	29,292	16,725	9,050	6,160	3,410	0,850	−0,0285	−1,006	−1,388	—
Объемный состав, %:										
C	99,88	89,72	42,12	23,51	12,75	7,28	5,58	7,76	9,61	—
C_2	0,01	0,82	5,08	6,66	8,15	9,28	9,21	12,97	15,52	—
C_3	0,11	9,41	52,66	69,23	77,34	75,05	71,36	63,36	59,28	—
C_4	—	—	0,01	0,04	0,26	1,25	2,04	3,16	3,62	—
C_5	—	—	0,02	0,20	1,38	7,02	11,71	12,58	11,72	—
Zr	0,003	0,05	0,12	0,12	0,11	0,10	0,07	0,11	0,15	—
ZrC	—	—	—	0,002	0,007	0,02	0,03	0,06	0,10	—
lg(C/Zr)	4,61	3,426	3,250	3,161	3,357	3,388	3,521	3,252	3,076	

образные монокарбиды TiC и HfC, энергии атомизации которых 473±60 и 544±60 кДж/моль. Примем, что $D_{0,\,ZrC} = 508{,}5$ кДж/моль, и для константы атомизации молекул ZrC по уравнению (5.2) получим:

$$\lg K'_{ZrC} = -27\,216/T + 5{,}994. \quad (7.20)$$

Термодинамические константы системы Zr—C приведены в табл. 7.2.

Как следует из табл. 7.2, над системой ZrC—C в газообразной фазе присутствуют лишь углеродистые компоненты. Концентрация циркония в газовой фазе на три-четыре порядка ниже, чем молекул углерода. Для давления пара циркония и суммарного давления газовой фазы над системой получим:

T, К	1000—2125	2125—3693	3693—5000
$\lg p_{Zr}$	$-41\,430/T+7{,}528$	$-40\,574/T+7{,}116$	$-34\,303/T+5{,}417$
$\lg \Sigma p$	$-38\,235/T+8{,}943$	$-41\,040/T+10{,}263$	$-31\,618/T+7{,}712$

Рассмотрим далее равновесие Zr—ZrC в первом приближении без учета области гомогенности карбида ZrC. Результаты расчета приведены в табл. 7.3.

Как следует из табл. 7.3 газовая фаза над системой вплоть до температуры кипения системы состоит из паров циркония. Таким образом, карбид ZrC_y в широком интервале температур испаряется конгруэнтно. Рассмотрим конгруэнтное испарение ZrC без учета области гомогенности. Балансовое уравнение в этом случае получим:

$$p_{Zr} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5} \quad (7.21)$$

или с учетом констант

$$p_C^2 + \frac{2}{K'_{C_2}} p_C^3 + \frac{3}{K'_{C_3}} p_C^4 + \frac{4}{K'_{C_4}} p_C^5 + \frac{5}{K'_{C_5}} p_C^6 = K_{ZrC}\, p_C^{\circ}\, p_{Zr}^{\circ}. \quad (7.22)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения ZrC приведены в табл. 7.4 снова без учета влияния наличия области гомогенности для карбида ZrC.

ТАБЛИЦА 7.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ZrC—Zr

Параметры	Температура, К							
	1000	1500	2125	2500	3000	3693	4000	4644
$-\lg p^{\circ}_{Zr}$	23,891	13,588	7,510	5,402	3,426	1,590	0,985	−0,019
$-\lg p_C$	39,304	23,287	13,824	10,461	7,242	4,269	3,389	2,091
$-\lg p_{ZrC}$	41,973	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206
$-\lg p_{C_2}$	53,311	31,843	19,281	14,681	10,373	6,445	5,335	3,855
$-\lg p_{C_3}$	62,307	37,296	22,733	17,336	12,333	7,818	6,610	5,153
$-\lg \Sigma p$	23,891	13,588	7,510	5,402	3,426	1,589	0,982	−0,025
Объемный состав, %:								
Zr	100,00	100,00	100,00	100,00	99,97	99,66	99,34	98,63
ZrC	—	—	—	—	0,007	0,13	0,26	0,59
C	—	—	—	—	0,02	0,21	0,39	0,77
C_2	—	—	—	—	—	—	0,005	0,01
$\lg\{Zr/C\}$	15,412	9,862	6,245	4,942	3,655	2,469	2,180	1,857

ТАБЛИЦА 7.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ ZrC

Параметры	Температура, К								
	1000	1500	2125	2500	3000	3093	4000	4644	5000
$-\lg p_C$	31,598	18,423	10,707	7,949	5,380	3,021	2,286	1,137	0,626
$-\lg p_{Zr}$	31,597	18,422	10,697	7,914	5,288	2,838	2,088	0,954	0,446
$-\lg p^{\circ}_{ZrC}$	41,973	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206	1,623
$-\lg p_{C_2}$	37,899	22,115	12,907	9,657	6,649	3,948	3,129	1,947	1,415
$-\lg p_{C_3}$	39,189	22,704	13,172	9,800	6,747	4,073	3,301	2,291	1,830
$-\lg p_{C_4}$	50,988	30,401	18,426	14,177	10,302	6,885	5,905	4,626	4,041
$-\lg p_{C_5}$	53,288	31,661	19,101	14,658	10,645	7,167	6,208	5,059	4,528
$-\lg \Sigma p$	31,297	18,121	10,399	7,623	5,011	2,579	1,828	0,684	0,173
Объемный состав, %:									
Zr	50,00	50,05	50,33	51,16	52,84	55,09	54,95	53,76	53,30
C	50,00	49,94	49,18	47,20	42,76	37,18	34,83	35,28	35,21
ZrC	—	—	0,01	0,04	0,26	1,25	1,84	3,01	3,55
C_2	—	0,01	0,31	0,93	2,30	4,28	5,00	5,46	5,72
C_3	—	0,003	0,17	0,67	1,84	3,21	3,37	2,47	2,20

Для общего давления газовой фазы и давления пара циркония по данным табл. 7.4 получим:

$$\lg \Sigma p = -39\,474/T + 8{,}177 \ (1000\text{—}2125\ \text{К});$$
$$\lg \Sigma p = -39\,138/T + 8{,}019 \ (2125\text{—}3693\ \text{К}); \quad (7.23)$$
$$\lg \Sigma p = -33\,991/T + 6{,}625 \ (3693\text{—}5000\ \text{К});$$
$$\lg p_{Zr} = -39\,480/T + 7{,}882 \ (1000\text{—}2125\ \text{К});$$
$$\lg p_{Zr} = -39\,333/T + 7{,}813 \ (2125\text{—}3693\ \text{К}); \quad (7.24)$$
$$\lg p_{Zr} = -33\,794/T + 6{,}313 \ (3693\text{—}5000\ \text{К}).$$

Температура кипения карбида циркония по уравнению (7.23) составляет 5130 К.

Рассмотрим влияние области гомогенности на конгруэнтное испарение карбида циркония. При 2000 К $\lg p^{\circ}_{Zr} = -8{,}433$; $\lg p^{\circ}_C = -10{,}526$; $\lg p^{\circ}_{C_2} = -11{,}623$; $\lg p^{\circ}_{C_3} = -10{,}573$.

Для давлений пара одноатомных газов над карбидом циркония в области гомогенности при 2000 К получим:

$$\lg p_{Zr} = -5{,}941 - 7{,}420\, y^2;$$
$$\lg p_C = 7{,}420\, y^2 - 17{,}798. \quad (7.25)$$

Переход карбида циркония в газовую фазу зависит от условий, в которых он осуществляется. В условиях вакуума (открытая система) конгруэнтный переход осуществляется по балансу скоростей (условия испарения с открытой поверхности или, как принято называть, условия Лангмюра). Балансовое уравнение для этого случая имеет вид:

$$y w_{Zr} = w_C + 2w_{C_2} + 3w_{C_3}. \quad (7.26)$$

Учитывая зависимость скоростей испарения от парциальных давлений и молекулярных масс компонентов, получим:

$$yp_{Zr}=\left(\frac{A_{Zr}}{A_C}\right)^{0,5}\left(p_C+\sqrt{2}p_{C_2}+\sqrt{3}p_{C_3}\right) \qquad (7.28)$$

В условиях равновесного испарения (элемент Кнудсена) балансовое уравнение для конгруэнтного испарения имеет вид:

$$yp_{Zr}=p_C+2p_{C_2}+3p_{C_3}=\Sigma p_C. \qquad (7.29)$$

Из сопоставления уравнений (7.28) и (7.29) можно видеть, что в условиях Лангмюра наблюдается тенденция к некоторому смещению состава в области гомогенности химического соединения в сторону его обогащения компонентом, имеющим большую массу.

Для определения конгруэнтного состава в условиях равновесия газовой фазы с конденсированной для нулевого приближения принимаем упрощенное уравнение (7.29), т. е. $yp_{Zr}\approx p_C$. Подставляя данные из уравнений (7.25), получим: $\lg y=5{,}941-7{,}420y^2=7{,}420y^2-17{,}798$. Пренебрегая $\lg y$, получим $y^2=0{,}799$ и $y=0{,}894$; $\lg p_{Zr}=-11{,}869$; $\lg p_C=-11{,}869$; $\lg a_C=-1{,}343$; $\lg p_{C_2}=\lg p^{\circ}_{C_2}+2\lg a_C=-14{,}310$; $\lg p_{C_3}=\lg p^{\circ}_{C_3}+3\lg a_C=-14{,}602$; $\lg \Sigma p_C=-11{,}863$.

Поскольку Σp_C незначительно больше p_{Zr} при $y=0{,}894$, то необходимо внести некоторую корректировку для y в сторону уменьшения его величины. Принимаем $y=0{,}892$ и снова вычисляем p_C, p_{C_2}, p_{C_3} и p_{Zr}:

$$\lg p_C=7{,}420\cdot 0{,}892^2-17{,}798=-11{,}894;\ \lg a_C=-1{,}368;$$

$$\lg p_{C_2}=-11{,}623-2\cdot 1{,}368=-14{,}359;$$

$$\lg p_{C_3}=-10{,}573-3\cdot 1{,}368=-14{,}677;$$

$$\Sigma p_C=10^{-13}(12{,}764+0{,}087+0{,}063)=10^{-11{,}889};$$

$$\lg p_{Zr}=-7{,}420\cdot 0{,}892-5{,}941=-11{,}845.$$

Подставляя эти данные в уравнение (7.29), получим $\lg \Sigma p_C=-11{,}845-0{,}050=-11{,}895$, т. е. вполне удовлетворительное соответствие.

Таким образом, конгруэнтный состав для карбида циркония в условиях равновесия (кнудсеновское испарение) характеризуется величиной $C/Zr=0{,}892$. Активности углерода и циркония при этом характеризуются величинами $a_C=0{,}043$ и $a_{Zr}=3{,}93\cdot 10^{-4}$.

Конгруэнтный состав карбида циркония в условиях испарения с открытой поверхности в вакуум при отсутствии диффузионного торможения рассчитывается с использованием уравнения (7.28), которое для нулевого приближения принимаем в упрощенном виде:

$$w_{Zr}\approx w_C;\ p_{Zr}\approx\left(\frac{91{,}22}{12}\right)^{0,5}p_C=10^{0,44}p_C.$$

По уравнениям (7.26) получим $y^2=0{,}7693$ и $y=0{,}877$. Корректировка с учетом p_{C_2}, p_{C_3} по уравнению (7.28) дает $y=0{,}8748$.

Составы паровой фазы над областью гомогенности карбида циркония при 2000 К приведены в табл. 7.5, в которой представлены также отношения суммарного давления углерода, приведенного к одноатомному газу, к давлению пара циркония и соответствующие отношения потоков $-\{\Sigma w_C/w_{Zr}\}$. Как видно из табл. 7.5, конгруэнтный состав по потокам имеет несколько меньшее отношение [C/Zr], чем конгруэнтный состав по равновесию. Однако это смещение относительно невелико. Паровая фаза на левой и правой границах области гомогенности карбида циркония изменяется от чистой паровой фазы циркония на левой границе до практически чистой паровой фазы углерода на правой границе области гомогенно-

ТАБЛИЦА 7.5

ДАВЛЕНИЯ ПАРА КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ 2000 К

Параметры	Значения параметров при разных $y=C/Zr$						
	0,58	0,65	0,75	0,85	0,8748	0,892	0,99
$-\lg p_C$	15,302	14,663	13,624	12,437	12,120	11,894	10,526
$-\lg p_{C_2}$	21,175	19,897	17,819	15,445	14,811	14,359	11,623
$-\lg p_{C_3}$	24,901	22,984	18,867	16,306	15,355	14,677	10,573
$-\lg p_{Zr}$	8,437	9,076	10,115	11,302	11,619	11,845	13,213
$-\lg \Sigma p$	8,437	9,076	10,115	11,271	11,500	11,567	10,229
$-\lg a_C$	4,477	4,137	3,098	1,911	1,594	1,368	0,000
$-\lg a_{Zr}$	0,00	0,639	1,678	2,865	3,182	3,408	4,776
Объемный состав, %:							
C	—	—	0,03	6,83	23,97	47,07	50,52
C_2	—	—	—	0,007	0,05	0,16	4,04
C_3	—	—	—	0,001	0,01	0,08	45,34
Zr	100,0	100,0	99,97	93,16	75,97	52,69	0,10
$\{\Sigma p_C/p_{Zr}\}$	$10^{-6,87}$	$10^{-5,59}$	$10^{-3,51}$	0,073	0,317	0,90	1881
$\{\Sigma w_C/w_{Zr}\}$	$10^{-6,43}$	$10^{-5,15}$	$10^{-3,07}$	0,201	0,873	2,48	3580

сти. При равновесном конгруэнтном испарении карбида циркония суммарное давление паровой фазы при 2000 К имеет минимум в 22 и 1350 раз меньше чем над графитом и цирконием соответственно. При 3000 К карбид циркония по левой границе при $y=0{,}6$ находится в равновесии с жидким раствором состава $x_C=0{,}23$ и $x_{Zr}=0{,}77$. Принимаем, что этот раствор является идеальным. На правой границе ($y=0{,}96$) карбид находится в равновесии с углеродом и $a_C=1$.

Константа образования карбида при 3000 К $\lg a_C\cdot a_{Zr}=-2{,}961$, отсюда для активности углерода на левой границе получим:

$$\lg a_C=\lg a_C\cdot a_{Zr}-\lg a_{Zr}=-2{,}961+0{,}114=-2{,}847.$$

Активность циркония на правой границе области гомогенности карбида циркония равна константе его образования. Аналогично предыдущему для парциальных давлений циркония и углерода при 3000 К получим:

$$\lg p_{Zr}=-1{,}770-5{,}069y^2;\qquad \lg p_C=5{,}069y^2-8{,}977. \qquad (7.30)$$

Расчет конгруэнтного состава карбида для открытой системы по уравнению (7.28) и для закрытой системы по уравнению (7.29) проводится методом последовательных приближений. Результаты расчета состава газовой фазы для области гомогенности ZrC_y при 3000 К приведены в табл. 7.6.

На рис. 7.3 приведены парциальные и суммарные давления газовой фазы над карбидом циркония для области гомогенности при 2000 и 3000 К. Минимум суммарного давления, соответствующий равновесному конгруэнтному переходу, обозначен буквой *B*. При 3000 К этот минимум соответствует карбиду состава $C/Zr=0{,}833$. Для открытых систем этот минимум сме-

ТАБЛИЦА 7.6

ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ 3000 К

Параметры	Значения параметров при разных y=C/Zr						
	0,60	0,70	0,80	0,81	0,8342	0,90	0,96
$-\lg p_C$	7,152	6,493	5,733	5,651	5,450	4,871	4,305
$-\lg p_{C_2}$	10,194	8,876	7,356	7,192	6,790	5,632	4,500
$-\lg p_{C_3}$	12,064	10,087	7,807	7,561	6,958	5,221	3,523
$-\lg p_{Zr}$	3,595	4,254	5,014	5,077	5,297	5,876	6,442
$-\lg \Sigma p$	3,595	4,251	4,937	4,985	5,052	4,636	3,429
$-\lg a_C$	2,847	2,188	1,428	1,346	1,145	0,566	0,00
$-\lg a_{Zr}$	0,114	0,773	1,533	1,615	1,816	2,395	2,961
Объемный состав, %:							
C	0,03	0,57	15,99	21,59	40,01	58,18	12,99
C_2	—	0,002	0,15	0,62	1,83	10,08	8,29
C_3	—	—	0,13	0,27	1,24	25,99	78,63
Zr	99,97	99,43	83,73	77,52	56,92	5,75	0,09
$\{\Sigma p_C/p_{Zr}\}$	$10^{-3,56}$	0,0058	0,20	0,305	0,833	27,2	$10^{3,29}$
$\{\Sigma w_C/w_{Zr}\}$	$10^{-3,12}$	0,016	0,54	0,815	2,17	56,3	$10^{3,65}$

щается несколько влево до 0,873 и 0,808 для 2000 и 3000 К соответственно. Вместе с тем, как видно из этих данных, смещение конгруэнтного состава карбида с повышением температуры больше, чем различие между равновесной и открытой системами.

Необходимо отметить очень резкую зависимость состава паровой фазы от соотношения C/Zr в карбиде циркония по уравнениям (7.26) и (7.30). Очень близкое приближение для конгруэнтного состава паровой фазы при переходе карбида циркония из конденсированного состояния в газообразное можно получить и в результате приближенных расчетов, без учета области гомогенности для ZrC (см. табл. 7.4). Аналогично при 5000 К получим:

$$\lg p_{Zr}=0{,}461-1{,}904y^2;\ \lg p_C=-1{,}533+1{,}904y^2. \quad (7.31)$$

Для конгруэнтного испарения при y=0,66 $\lg a_C=-1{,}076$, $\lg a_{Zr}=-0{,}828$. Параметры газовой фазы приведены ниже.

i	Zr	C	C_2	C_3	ZrC	Σ
$-\lg p_i$	0,367	0,705	1,573	2,067	1,623	0,164
i, %	62,62	28,76	3,90	1,25	3,47	100,00

Из этих данных следует, что учет области гомогенности карбида ZrC_y практически не изменяет суммарного давления газовой фазы, однако изменяет отношение C/Zr конгруэнтно испаряющегося состава. Это изменение особенно существенно при высоких температурах. Кроме того учитывая, что при 3000 и 5000 К $\lg a_C=-4{,}633+5{,}027y^2$ и $\lg a_C=-1{,}162+1{,}904y^2$, получим, что при y, равном 0,96 при 3000 К и 0,78 при 5000 К, выделяется фаза углерода.

Результаты приведенного выше анализа системы Zr—C вполне удовлетворительно согласуются с данными [18], существенно их дополняя.

На рис. 7.4 приведены результаты расчетов давлений пара циркония при конгруэнтном испарении ZrC_y (условия равновесного испарения) (кривая *1'*) и при испарении с открытой поверхности (условия Лангмюра) (кривая *2'*), давления пара циркония над системой ZrC_y—C (кривая *3'*) и насыщенного пара циркония (кривая *4'*); кривые *1'—3'* получены расчетом. Кроме того, на рис. 7.4 приведены экспериментальные данные [66] (точки *1*) и [67] (точки *2*), полученные методом Кнудсена над системой ZrC_y—C, данные [67] (точки *3*), полученные методом Лангмюра, данные [68], полученные при испарении $ZrC_{0,97}$ (точки *4*) и $ZrC_{0,67}$ (точки *5*), и данные [69], полученные методом Лангмюра (точки *7*) (*6* — расчетные данные).

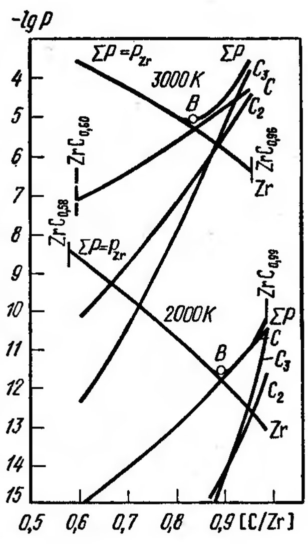


Рис. 7.3. Параметры газовой фазы над карбидом циркония в области гомогенности при 2000 и 3000 К

Из данных, приведенных на рис. 7.4, видна удовлетворительная сходимость экспериментальных данных с расчетными. Полное совпадение данных [66, 67] с кривой *3'* для системы ZrC_y—C. Данные [68] для богатого углеродом карбида вполне удовлетворительно согласуются с результатами конгруэнтного испарения в условиях Кнудсена — кривая *1'*. Остальные данные, полученные в условиях испарения в вакуум с открытой поверхности, группируются вблизи кривой *2'*, рассчитанной для условий Лангмюра. Для конгруэнтного состава карбида циркония в области его гомогенности необходимо заметить, что, по данным [18], этим свойством при 3000 К обладает карбид при y=0,88. Однако в этом случае изменение ак-

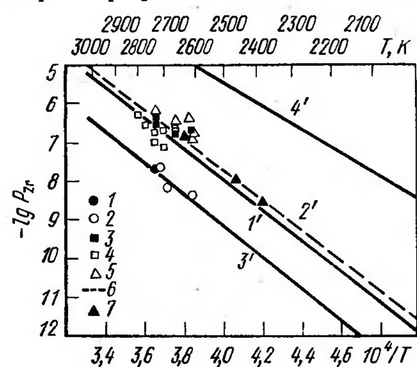


Рис. 7.4. Давление пара циркония над карбидом циркония

тивности компонентов в области гомогенности должно быть описано уравнением вида $\lg a_{Zr}=A+By^n$, в котором $n>6$, либо переменным аргументом должно быть выбрано не отношение C/Zr, а другая величина, например избыточная концентрация углерода относительно ее минимального содержания в карбиде циркония $(C-C_m)/Zr$. Однако это требует экспериментального исследования, так как данные [18] не являются достаточно надежными. Уравнения же вида (7.12) хорошо описывают активности компонентов в области гомогенности вюстита, для которого имеются многочис-

ленные надежные экспериментальные данные.

Подробный анализ термической диссоциации химического соединения с широкой областью гомогенности на примере карбида циркония показал, что и для этого класса химических соединений в первом приближении для установления вида диссоциации (конгруэнтной или конденсатной) возможно не учитывать области гомогенности, принимая химическое соединение стехиометрическим. Составы газовой фазы при этом будут близки, как можно видеть из сравнения данных, приведенных в табл. 7.4, с результатами расчета с учетом области гомогенности, приведенными в табл. 7.6.

3. СИСТЕМА Hf—C

Диаграмма состояния приведена на рис. 7.5 [7, 27]. Растворимость углерода в гафнии, как и в цирконии, мала [27]. Карбид гафния $HfC_{0,94}$ имеет

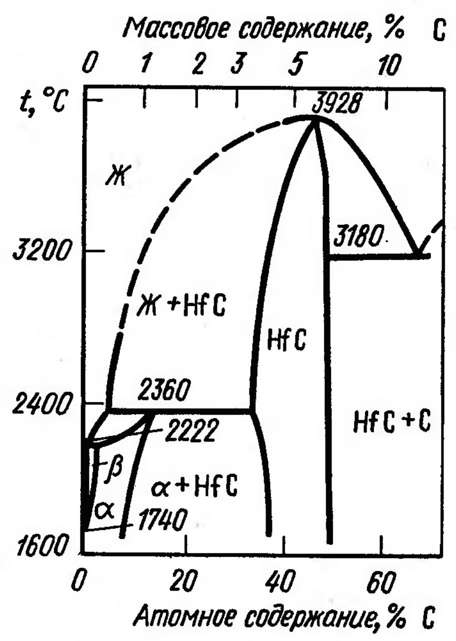


Рис. 7.5. Диаграмма состояния Hf—C

максимальную в системе HfC температуру плавления 4233±20 K [8]. Температура плавления гафния 2495 K [11], 2506 K [28]. Энергия Гиббса образования карбида HfC из компонентов в стандартных состояниях:

$\Delta G^\circ_T = -230\,590 + 10,88T$ (298—2033 K);

$\Delta G^\circ_T = -245\,346 + 18,12T$ (2033—2495 K) [11]; (7.32)

$\Delta G^\circ_T = -266\,430 + 26,57T$ (2495—3900 K).

$\Delta G^\circ_T = -230\,120 + 7,53T$ (298—2273 K) [26]. (7.33)

В газообразном состоянии молекулы HfC с энергией атомизации $D_0 = 544 \pm 60$ кДж/моль. Отсюда для константы атомизации K'_{HfC} получено:

$\lg K'_{HfC} = -29\,073/T + 6,074.$ (7.34)

ТАБЛИЦА 7.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Hf—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ HfC—C

Параметры	Температура, K								
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900	4200	5000
Система Hf—C									
$-\lg a_C \cdot a_{Hf}$	11,536	7,500	5,457	4,179	3,245	2,583	2,181	(1,926)	(1,630)
$-\lg p^\circ_{Hf}$	25,170	14,419	9,070	5,902	3,895	2,477	1,613	1,076	—0,031
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305	2,539	1,459	0,812	—0,371
$-\lg p_C \cdot p_{Hf}$	65,999	38,691	25,053	16,870	11,445	7,599	5,253	(3,814)	(1,228)
$-\lg K'_{HfC}$	22,999	13,308	8,463	5,555	3,617	2,223	1,381	0,848	—0,259
$-\lg p^\circ_{C_2}$	33,289	18,813	11,623	7,337	4,499	2,491	1,271	0,564	—0,579
$-\lg p^\circ_{C_3}$	32,274	17,751	10,573	6,320	3,522	1,555	0,372	—0,285	—1,161
$-\lg p^\circ_{C_4}$	41,768	23,797	14,867	9,537	6,002	3,500	1,987	1,148	0,053
$-\lg p^\circ_{C_5}$	41,763	23,206	14,287	8,858	5,270	2,734	1,228	0,415	—0,457
Равновесие HfC—C									
$-\lg p_{Hf}$	36,706	21,919	14,527	10,081	7,140	5,060	3,794	3,002	1,599
$-\lg p_{HfC}$	43,000	25,383	16,590	11,315	7,828	5,366	3,872	2,906	1,487
$-\lg \Sigma p$	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411	1,442	0,235	—0,449	—1,388
Объемный состав, %:									
C	99,89	89,76	50,56	23,59	12,76	8,00	5,96	5,48	9,62
C_2	0,01	0,82	4,04	6,68	8,16	8,94	9,19	9,70	15,52
C_3	0,10	9,42	45,38	69,47	77,42	77,15	72,87	68,54	59,27
C_4	—	—	—	0,04	0,26	0,88	1,77	2,53	3,62
C_5	—	—	0,01	0,20	1,38	4,99	10,15	13,67	11,72
Hf	—	—	0,005	0,012	0,019	0,024	0,028	0,036	0,103
HfC	—	—	—	0,001	0,004	0,012	0,023	0,038	0,133
lg(C/Hf)	6,42	5,27	4,59	4,30	4,08	3,90	3,774	3,621	3,082

Термодинамические константы и параметры газовой фазы над системой HfC—C приведены в табл. 7.7.

Концентрация гафния в газовой фазе на три — шесть порядков ниже концентрации углерода. Для давления пара гафния и HfC над системой HfC—C получим:

$$\lg p_{Hf} = -44\,375/T + 7{,}669 \ (1000\text{—}2500 \text{ K});$$
$$\lg p_{Hf} = -43\,723/T + 7{,}408 \ (2500\text{—}4200 \text{ K}); \qquad (7.35)$$
$$\lg p_{Hf} = -36\,829/T + 5{,}767 \ (4200\text{—}5000 \text{ K}).$$

$$\lg p_{HfC} = -52\,808/T + 9{,}808 \ (1000\text{—}2500 \text{ K});$$
$$\lg p_{HfC} = -51\,567/T + 9{,}312 \ (2500\text{—}4200 \text{ K}); \qquad (7.36)$$
$$\lg p_{HfC} = -38\,824/T + 6{,}278 \ (4200\text{—}5000 \text{ K}).$$

Значения энергии Гиббса образования карбида гафния при температурах >3900 К получены экстраполяцией. В связи с этим для высокотемпературного интервала рассчитаные параметры требуют уточнения. Результаты расчета газовой фазы над системой HfC—Hf приведены в табл. 7.8.

ТАБЛИЦА 7.8

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ HfC—Hf

Параметры	Температура, К							
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900	4200
$-\lg p^0_{Hf}$	25,170	14,419	9,070	5,902	3,895	2,513	1,710	1,076
$-\lg p_C$	40,829	24,272	15,983	10,968	7,550	5,086	3,543	2,738
$-\lg p_{HfC}$	43,000	25,383	16,590	11,315	7,828	5,366	3,872	2,966
$-\lg p_{C_2}$	56,361	33,813	22,537	15,695	10,989	7,585	5,439	4,416
$-\lg p_{C_3}$	66,882	40,251	26,944	18,857	13,257	9,196	6,624	5,493
$-\lg \Sigma p$	25,170	14,914	0,070	5,902	3,895	2,511	1,701	1,061
Объемный состав, %:								
Hf	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	99,59	97,87	96,62
HfC	—	—	—	—	0,01	0,14	0,67	1,24
C	—	—	—	—	0,02	0,27	1,44	2,10
C_2	—	—	—	—	—	—	0,02	0,04
C_3	—	—	—	—	—	—	—	0,003
lg {Hf/C}	15,656	9,821	6,813	4,905	3,470	2,388	1,661	1,453

Из табл. 7.8 следует, что в условиях равновесия HfC—Hf испаряется только гафний. Следовательно, карбид HfC должен испаряться конгруэнтно. По данным табл. 7.8, для жидкого гафния $a_{Hf} < 1$, однако это не вносит существенных корректив. Так, при 3500 К $a_{Hf} = 0{,}92$, а при 3900 К $a_{Hf} \approx 0{,}8$.

Конгруэнтную диссоциацию карбида гафния в первом приближении рассчитываем без учета области гомогенности. Такой расчет существенно проще и к тому же дает достаточно близкое согласие с более сложным анализом с учетом области гомогенности карбидов. Результаты расчета приведены в табл. 7.9.

Согласно данным табл. 7.9, давления паров Hf, HfC и суммарное дав-

ление газовой фазы характеризуются приведеными ниже выражениями:

T, К	1000—2500 К	2500—4200 К	4200—5000	
$\lg p_{Hf}$	$-40\,133/T+7{,}614$	$-40\,758/T+7{,}872$	$-33\,968/T+6{,}256$	(7.37)
$\lg p_{HfC}$	$-52\,808/T+9{,}808$	$-51\,567/T+9{,}312$	$-38\,824/T+6{,}278$	(7.38)
$\lg \Sigma p$	$-40\,110/T+7{,}912$	$-40\,641/T+8{,}124$	$-34\,230/T+6{,}598$	(7.39)

Температура кипения HfC по уравнению (7.39) равна 5188 К. Учет области гомогенности карбида при 3000 К; $y = 0{,}6 \div 1{,}00$.

$\lg a_{Hf} = -0{,}33$ и $-3{,}245$; $\lg a_C = -3{,}212$ и $0{,}00$;

$$\lg p_{Hf} = -2{,}121 - 5{,}019y^2; \qquad (7.40)$$
$$\lg p_C = -9{,}324 + 5{,}019y^2. \qquad (7.41)$$

При 3000 К балансовое уравнение имеет вид:

$$y p_{Hf} = p_C + 10^{4{,}411} p_C^2 + 10^{9{,}869} p_C^3. \qquad (7.42)$$

Учитывая первое слагаемое, получим: $-11{,}445 + \lg y = -18{,}648 + 10{,}038\,y^2$; $y \approx 0{,}847$, учитывая $\lg y$, получим $y = 0{,}843$, $\lg p_C = -5{,}759$.

Действительный состав газовой фазы находим с учетом в газовой фазе C_2 и C_3, решая совместно уравнения (7.40), (7.41) и (7.42):

i	Hf	C	C_2	C_3	HfC	Σ	{C/Hf}
$-\lg p_i$	5,670	5,775	7,439	7,934	7,828	5,411	
i, %	55,11	43,27	0,94	0,30	0,38	100,00	0,84

При 4000 К при $y = 0{,}75 \div 1{,}00$ для p_{Hf} и p_C получим:

$$\lg p_{Hf} = 1{,}043 - 4{,}56\,y^2; \ \lg p_C = -5{,}785 + 4{,}56\,y^2. \qquad (7.43)$$

Совместно решая балансовое уравнение и уравнения (7.43), получим:

i	Hf	C	C_2	C_3	HfC	Σ	{C/Hf}
$-\lg p_i$	2,275	2,467	3,491	3,844	3,548	2,024	0,853
i, %	56,06	36,03	3,41	1,51	2,99	100,0	—

При 5000 К отсутствуют реперные точки для выбора функций парциальных давлений гафния и углерода. Если принять, что фаза углерода выделяется при $y = 1$, то получим:

$$\lg p_{Hf} = 0{,}031 - 1{,}630\,y^2; \ \lg p_C = -1{,}259 + 1{,}630\,y^2. \qquad (7.44)$$

Если принять, что фаза углерода выделяется при $y = 2$, то $\lg p_{Hf} = 0{,}031 - 0{,}408\,y^2$; $\lg p_C = -1{,}259 + 0{,}408\,y^2$. (7.45)

Для этих двух вариантов получим (первый вариант — числитель, второй — знаменатель):

i	Hf	C	C_2	C_3	HfC	Σ	{C/Hf}
$-\lg p_i$	0,398	0,830	1,823	2,442	1,487	0,222	0,512
	0,578	0,650	1,463	1,902	1,487	0,246	1,22
i, %	66,76	24,69	2,51	0,60	5,44	100,0	
	46,55	39,44	6,07	2,21	5,74	100,0	

Второй вариант, по-видимому, более вероятен. Суммарное давление газовой фазы по второму варианту несколько ниже, чем по первому, и совпадает с расчетными данными без учета области гомогенности. Однако обе модели являются грубыми и требуют уточнения.

ТАБЛИЦА 7.9

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ HfC

Параметры	Температура, K: 1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900	4200	5000
$-\lg p_{Hf}$	32,499	19,345	12,526	8,431	5,708	3,763	2,567	1,832	0,538
$-\lg p_{C}$	32,500	19,346	12,527	8,439	5,737	3,836	2,686	1,982	0,690
$-\lg p_{HfC}$	43,000	25,383	16,590	11,315	7,828	5,366	3,872	2,966	1,487
$-\lg p_{C_2}$	39,703	23,961	15,625	10,637	7,363	5,085	3,725	2,904	1,543
$-\lg p_{C_3}$	41,895	25,473	16,576	11,270	7,818	5,446	4,053	3,225	2,022
$-\lg p_{C_4}$	54,596	34,093	22,871	16,137	11,730	8,688	6,895	5,828	4,297
$-\lg p_{C_5}$	57,798	36,276	24,292	17,108	12,430	9,229	7,363	5,854	4,848
$-\lg \Sigma p$	32,198	19,044	12,225	8,132	5,413	3,476	2,285	1,552	0,248
$-\lg \Sigma_{Hf}$	7,329	4,926	3,456	2,529	1,813	1,250	0,857	0,756	0,569
Объемный состав, %:									
Hf	50,00	50,00	50,03	50,23	50,69	51,58	52,30	52,44	51,31
HfC		—	0,004	0,07	0,39	1,29	2,59	3,85	5,77
C	50,00	50,00	49,92	49,32	47,41	43,60	39,46	37,13	36,16
C_2	—	—	0,04	0,31	1,12	2,46	3,64	4,44	5,07
C_3	—	—	0,005	0,07	0,39	1,07	1,71	2,12	1,68
C_4	—	—	—	—	—	—	—	0,005	0,01
	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002

Глава 8
КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VA

Элементы группы Va образуют тугоплавкие карбиды вида Me_2C и MeC с областями гомогенности.

1. СИСТЕМА V—C

В конденсированном состоянии образуются карбиды V_2C_x и VC_x. Фазовая диаграмма состояния V—VC приведена на рис. 8.1. В газообразном состоянии установлены карбиды VC, VC_2 и VC_4 с энергиями атомизации 464±60, 1165 и 2383 кДж/моль соответственно. Для констант атомизации газообразных карбидов ванадия по уравнениям (1.35), (1.37) и (1.39) получим:

$$\lg K'_{VC} = -24\,900/T + 5{,}894; \quad (8.1)$$

$$\lg K'_{VC_2} = -62\,000/T + 13{,}602; \quad (8.2)$$

$$\lg K'_{VC_4} = -126\,600/T + 29{,}105. \quad (8.3)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании карбидов из компонентов в стандартных состояниях [26]:

$2V + C = V_2C$; $\Delta G^\circ_T = -146\,440 + 3{,}35\,T$ (298—1973 K);

$V + C = VC$; $\Delta G^\circ_T = -102\,090 + 9{,}58\,T$ (298—2273 K).

Учитывая плавление ванадия для высокотемпературного интервала ΔG°_T, получим:

V_2C; $\Delta G^\circ_T = -192\,460 + 24{,}10T$ (2220—2438 K);

VC; $\Delta G^\circ_T = -125\,100 + 19{,}96\,T$ (2220—3000 K);

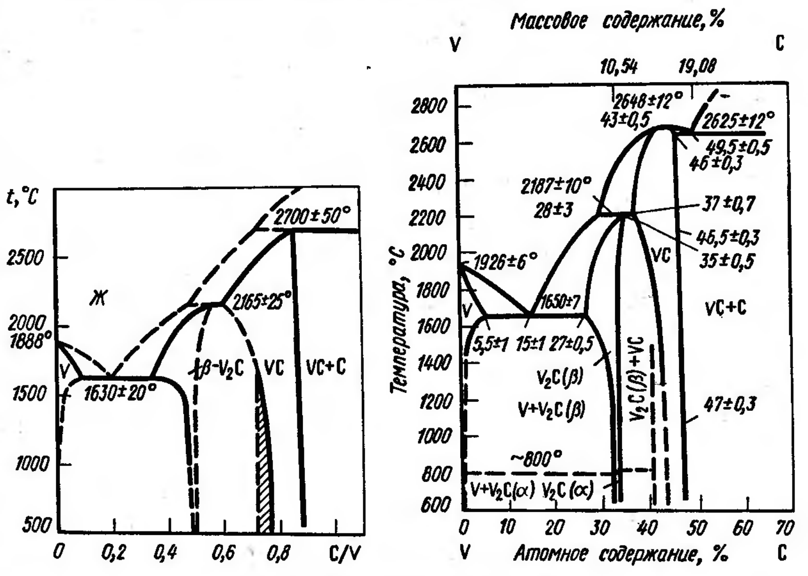


Рис. 8.1 Диаграмма состояния V—C

Термодинамические константы системы V—C и газовая фаза над системой VC—C приведены в табл. 8.1. Газовая фаза, как следует из табл. 8.1, в основном содержит пары ванадия. Углеродные компоненты в заметном количестве появляются лишь при температурах, близких плавлению карбида VC. Однако при температуре плавления карбида отношение {C/V} в газовой фазе равно 0,43. Учитывая отношение молекулярных масс компонентов $(50{,}94/12)^{1/2}$ $(2{,}67)^{0{,}5} = 10^{0{,}10}$ для соотношения скоростей испарения углерода и ванадия в условиях Лангмюра, получим $\Sigma w_C/\Sigma w_V = 10^{-0{,}265} = 0{,}54$. Из результатов этого расчета следует, что конгруэнтное испарение в системе V—C возможно только при температурах выше 3000 K, т. е. из расплавов системы V—C. Для суммарного давления газовой фазы и основных компонентов над системой VC—C получим:

T, K	1000—2220	2220—2973	
$\lg \Sigma p$	$-32\,079/T+8{,}206$	$-31\,773/T+8{,}068$	(8.4)
$\lg p_V$	$-32\,070/T+8{,}197$	$-31\,186/T+7{,}799$	(8.5)
$\lg p_{VC_2}$	$-45\,102/T+11{,}041$	$-43\,843/T+10{,}474$	(8.6)
$\lg p_{VC}$	$-44\,686/T+10{,}526$	$-43\,615/T+10{,}043$	(8.7)

Температура кипения системы по экстраполяции уравнения (8.4) составляет 3938 K. Однако, учитывая плавление карбида и изменение характера диссоциации на конгруэнтный, можно заключить, что карбидный расплав (VC_y) может иметь несколько более высокую температуру кипения.

В условиях равновесия системы V_2C—VC основным компонентом газовой фазы будут пары ванадия, для которых получены следующие уравнения:

T, K	1000—2220	2220—2438	
$\lg p_V$	$-29\,091/T+7{,}408$	$-28\,825/T+7{,}288$	(8.8)

По экспериментальным данным [70], давление пара ванадия для 2482—2513 K получено: $\lg p_V = -30\,700/T+7{,}63$.

В работе [18] по данным [19] приведено уравнение:

$$\lg p_V = -31\,210/T+7{,}56. \qquad (8.9)$$

Сопоставляя эти данные с результатами расчета по уравнению (8.5) для 2500 K, можно установить, что наилучшее согласие наблюдается по абсолютной величине с данными [70], а по тепловому эффекту с данными [19].

2. СИСТЕМА Nb—C

Ниобий образует два карбида в конденсированном состоянии Nb_2C с областью гомогенности в сторону ниобия и NbC с широкой областью гомогенности (от 0,70 до 0,99 C/Nb). Температуры плавления Nb_2C и NbC 3350 и 3873 K соответственно. Фазовая диаграмма системы Nb—C приведена на рис. 8.2 [6]. Данные о газообразных карбидах отсутствуют. Стандартные энергии Гиббса образования карбидов ниобия по данным [26]:

Nb_2C; $\Delta G^\circ_T = -193\,720+11{,}72\,T$ (298—1773 K);

NbC; $\Delta G^\circ_T = -136\,900+2{,}43\,T$ (298—1773 K).

Таблицы термодинамических констант для Nb_2C 0—3363 K и NbC 0—6000 K приведены в работе [11].

Nb_2C; $\Delta G^\circ_T = -193\,890+10{,}42\,T$ (298—2741 K);

ТАБЛИЦА 8.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ V—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ VC—C

Параметры	Температура, K								Библиографический источник
	1000	1500	2000	2220	2438	2973	3000	3600	
Система V—C									
$-\lg p^\circ_V$	19,041	10,087	5,652	4,348	3,308	1,536	1,463	0,135	[28]
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	10,526	8,676	7,173	4,417	4,305	2,245	[28]
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	29,292	16,647	9,940	7,871	6,189	3,107	2,980	0,3383	[28]
$-\lg a^\circ_V \cdot a_C$	7,474	4,924	3,649	3,269	2,865	—	—	—	[26]
$-\lg a_V \cdot a_C$	4,832	3,054	2,166	1,901	1,638	1,155	1,135	—	[26]
$-\lg K'_{VC}$	19,006	10,706	6,556	5,322	4,319	2,481	2,406	1,023	Расчетные данные
$-\lg K'_{VC_2}$	48,398	27,731	17,398	14,326	11,829	7,252	7,065	3,620	То же
$-\lg K'_{VC_4}$	97,495	55,295	34,195	27,922	22,823	13,478	13,095	6,062	»
Равновесие VC—C									
$-\lg p_V$	23,873	13,141	7,818	6,249	4,946	2,691	2,598	—	—
$-\lg p_{VC}$	34,160	19,207	11,788	9,603	7,800	4,627	4,497	—	—
$-\lg p_{VC_2}$	34,061	18,954	11,472	9,275	7,463	4,273	4,143	—	—
$-\lg p_{VC_4}$	43,550	24,934	15,727	13,031	10,815	6,881	6,705	—	—
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	16,725	10,230	8,202	6,554	3,534	3,411	—	—
$-\lg \Sigma p$	23,873	13,141	7,816	6,244	4,934	2,619	2,521	—	—
Объемный состав, %:									
V	100,0	99,97	99,58	98,76	97,17	84,65	83,69	—	—
ΣC°_x	—	0,03	0,39	1,10	2,40	12,15	12,87	—	—
VC	—	—	0,01	0,04	0,14	0,98	1,06	—	—
VC_2	—	—	0,02	0,10	0,29	2,22	2,39	—	—
$-\lg\{C/V\}$	5,72	3,500	2,092	1,590	1,192	0,365	0,332	—	—

$\Delta G^\circ_T = -238\,280 + 26{,}61\,T$ (2741—3363 K);

NbC; $\Delta G^\circ_T = -139\,160 + 1{,}59\,T$ (298—2741 K);

$\Delta G^\circ_T = -155\,660 + 7{,}66\,T$ (2741—3753 K);

$\Delta G^\circ_T = -50\,600 - 20{,}33\,T$ (3753—5000 K).

Термодинамические константы системы Nb—C и параметры газовой фазы над системой NbC—C приведены в табл. 8.2. Для равновесия NbC—C получены следующие данные:

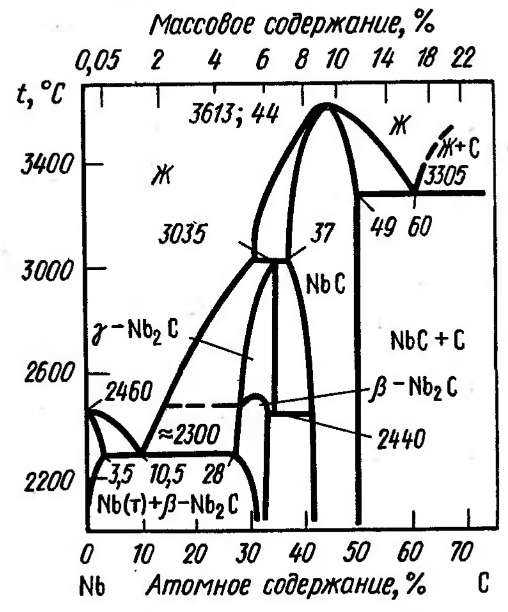


Рис. 8.2. Диаграмма состояния Nb—C

T, K	1000—2741	2741—3753	3753—4000	
$\lg \Sigma p$	$-38\,690/T+9{,}397$	$-41\,372/T+10{,}376$	$-41\,119/T+10{,}308$	(8.10)
$\lg p_{Nb}$	$-44\,788/T+7{,}830$	$-43\,313/T+7{,}292$	$-37\,259/T+5{,}679$*	(8.11)

В работе [18] приведено уравнение $\lg p_{Nb} = -45\,420/T + 8{,}154$, совпадающее с уравнением (8.11) при температурах ~2000 K. Для равновесия карбидов Nb_2C—NbC получены следующие уравнения:

T, K	1000—2741	2741—3753	
$\lg \Sigma p$	$-40\,617/T+8{,}338$	$-39\,684/T+7{,}998$	(8.12)
$\lg p_{Nb}$	$-40\,555/T+8{,}267$	$-39\,502/T+7{,}882$	(8.13)
$\lg \{Nb/C\}$	$1178/T+0{,}495$	$1647/T+0{,}324$	(8.14)

Из табл. 8.2 следует, что система NbC—C испаряет преимущественно углерод, в то время как система Nb_2C—NbC — преимущественно ниобий.

* Для интервала 3753—5000 K.

ТАБЛИЦА 8.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nb—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ NbC—C И Nb_2C—NbC

Параметры	Температура, K								
	1000	1500	2000	2500	2741	3000	3753	4000	5000
Система Nb—C									
$-\lg p^0_{Nb}$	29,858	17,264	10,992	7,251	5,944	4,828	2,483	1,910	0,182
$-\lg p^0_{C}$	29,293	16,772	10,526	6,789	5,477	4,305	1,828	1,225	—0,371
$-\lg a^2_{Nb} \cdot a_C$	9,528	7,165	4,492	3,497	3,151	2,755	1,926	—	—
$-\lg a_{Nb} \cdot a_C$	7,098	4,703	3,516	2,811	2,566	2,306	1,766	1,718	1,591
$-\lg p_C \cdot p_{Nb}$	66,249	38,739	25,034	16,851	13,987	11,439	6,077	4,853	1,402
Равновесие NbC—C									
$-\lg p_{Nb}$	36,958	21,957	14,508	10,062	8,510	7,134	4,249	3,628	1,773
$-\lg \Sigma p^0_{C_x}$	29,293	16,725	10,230	6,162	4,718	3,411	0,648	—0,028	—1,387
$-\lg \Sigma p$	29,293	16,725	10,230	6,162	4,718	3,411	0,648	—0,028	—1,387
Объемный состав, %:									
Nb	—	—	0,005	0,01	0,016	0,019	0,025	0,023	0,069
lg{C/Nb}	7,665	4,950	4,568	4,292	4,210	4,154	4,07	4,140	3,627
Равновесие Nb_2C—NbC									
$-\lg a_{Nb}$	2,430	1,462	0,976	0,686	0,585	0,449	0,160	—	—
$-\lg a_C$	4,668	3,241	2,540	2,125	1,981	1,857	1,606	—	—
$-\lg p_{Nb}$	32,288	18,726	11,968	7,939	6,529	5,277	2,643	—	—
$-\lg p_C$	33,961	20,013	13,066	8,914	7,458	6,102	3,434	—	—
$-\lg p_{C_2}$	42,625	25,295	16,703	11,587	9,787	8,213	4,914	—	—
$-\lg \Sigma p$	32,279	18,704	11,935	7,895	6,480	5,216	2,576	—	—
Объемный состав, %:									
Nb	97,92	95,09	92,61	90,40	89,42	86,90	85,68	—	—
C	2,08	4,91	7,39	9,58	10,53	13,00	13,86	—	—
C_2	—	—	—	0,02	0,05	0,10	0,46	—	—
{Nb/C}	47,10	19,36	12,53	9,40	8,41	6,58	5,80	—	—

ТАБЛИЦА 8.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДОМ NbC

Параметры	Температура, К								
	1000	1500	2000	2500	2741	3000	3753	4000	5000
$-\lg p_C$	33,125	19,370	12,518	8,429	7,002	5,735	3,088	2,483	0,764
$-\lg p_{Nb}$	33,124	19,369	12,516	8,422	6,985	5,704	2,989	2,370	0,638
$-\lg p_{C_2}$	40,953	24,009	15,607	10,617	8,875	7,359	4,218	3,523	1,691
$-\lg p_C$	43,767	25,545	16,549	11,240	9,430	7,812	4,572	3,892	2,244
$-\lg p_{C_4}$	57,096	34,189	22,835	16,097	13,777	11,722	7,563	6,693	4,593
$-\lg p_{C_5}$	60,923	36,396	24,247	17,058	14,599	12,42	8,068	7,193	5,218
$-\lg \Sigma p$	32,824	19,068	12,216	8,123	6,689	5,412	2,715	2,098	0,368
Объемный состав, %:									
Nb	50,00	50,0	50,03	50,20	50,55	50,99	53,15	53,44	53,72
C	50,0	50,0	49,92	49,40	48,61	47,48	42,32	41,20	40,19
C_2	—	—	0,04	0,32	0,65	1,13	3,14	3,76	4,75
C_3	—	—	0,01	0,08	0,19	0,40	1,39	1,60	1,33

Следовательно, монокарбид ниобия испаряется конгруэнтно. В качестве первого приближения рассмотрим диссоциацию монокарбида без учета области гомогенности, т. е. по балансовому уравнению:

$$p_{Nb}=p_C+2p_{C_2}+3p_{C_3}. \qquad (8.15)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения NbC приведены в табл. 8.3.

Из табл. 8.3 получим следующие уравнения для суммарного давления и давления пара ниобия:

T, К	1000—2741	2741—3753	3753—5000	
$\lg \Sigma p$	$-41\,146/T+8{,}322$	$-40\,396/T+8{,}049$	$-35\,320/T+6{,}696$	(8.16)
$\lg p_{Nb}$	$-41\,146/T+8{,}022$	$-40\,619/T+7{,}834$	$-35\,378/T+6{,}438$	(8.17)

Температура кипения NbC по уравнению (8.16) 5275 К.

Рассмотрим влияние области гомогенности монокарбида ниобия на конгруэнтный состав карбида, например при 3000 К. По фазовой диаграмме при 3000 К $y=0{,}67\div0{,}99$. На границах области гомогенности $\lg a_{Nb}$ равен —0,449 и —2,306; $\lg a_C$ равен —1,857 и 0.

Уравнения для давлений пара ниобия и атомарного углерода в области гомогенности имеют вид:

$$\lg p_{Nb}=-3{,}708-3{,}496\,y^2;\ \lg p_C=-7{,}731+3{,}496\,y^2. \qquad (8.18)$$

Принимая в первом приближении $p_C \approx p_{Nb}$, получим $y\approx0{,}76$. Учитывая в газовой фазе p_{C_2}, p_{C_3} и $p_{Nb}=p_C+2p_{C_2}+3p_{C_3}$, методом последовательных приближений определяем p_C и состав газовой фазы:

i	Nb	C	C_2	C_3	Σ	y
$-\lg p_i$	5,643	5,796	7,481	7,995	5,407	—
i, %	58,07	40,83	0,84	0,26	100,0	0,745

Сравнение этих данных с данными табл. 8.3 показывает, что учет области гомогенности монокарбида ниобия смещает конгруэнтный состав.

Однако давление пара ниобия при этом увеличивается лишь на 13% ($\lg p'_{Nb}/p''_{Nb}=0{,}06$). Суммарное давление газовой фазы остается практически таким же. Поскольку расчеты с учетом областей гомогенности существенно сложнее, в большинстве случаев можно ограничиться анализом диссоциации стехиометрических соединений. Однако в случае получения химических соединений заданной стехиометрии расчет параметров газовой фазы в области гомогенности необходим.

На рис. 8.3 приведены данные о давлениях пара ниобия для насыщенного пара (*I*), равновесного над системой NbC—C (*II*) и при конгруэнтном испарении стехиометрического монокарбида (*III*) в сопоставлении с экспериментальными данными [71, 72], полученными методом Ленгмюра (точки *1, 2*). Данные для конгруэнтно испаряющихся составов при 2900 (точки *3*) и 3130 К (точки *4*), полученные в работе [18], несколько выше других данных. Состав конгруэнтных карбидов $NbC_{0,747}$ (*3*) и $NbC_{0,735}$ (*4*) очень близок к полученному выше расчетом $NbC_{0,745}$.

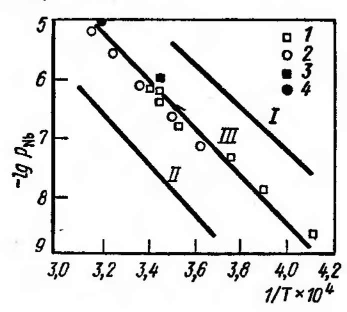


Рис. 8.3. Давления пара ниобия:
I — насыщенный пар ниобия; *II* — давление пара ниобия над системой NbC—C; *III* — давление пара ниобия при конгруэнтном испарении карбида ниобия NbC; экспериментальные данные при испарении карбида ниобия: *1* — □ метод Ленгмюра [71]; *2* ○ — по [72]; *3* — над $NbC_{0,747}$ при 2890 К; *4* — над $NbC_{0,735}$ при 3125 К [18]

3. СИСТЕМА Ta—C

Фазовая диаграмма системы Ta—C подобна диаграммам систем V—C и Nb—C и представлена на рис. 8.4. Температуры плавления Ta_2C и TaC составляют 3600 и 4258 К. Оба карбида имеют области гомогенности. Растворимость углерода в тантале [27] определяется следующими выражениями, % (ат.):

$$\lg [C]=-7900/T+3{,}82\ (1773\text{—}2123\ К);$$
$$\lg [C]=-5520/T+2{,}67\ (2123\text{—}3116\ К). \qquad (8.19)$$

Для стандартной энергии Гиббса при образовании Ta_2C и TaC получены следующие уравнения:

Ta_2C; $\Delta G^\circ_T=-126\,360-38{,}74\,T$ (1773—2273 К) [27];

$\Delta G^\circ_T=-200\,830+2{,}09\,T$ (298—1973 К) [26];

$\Delta G^\circ_T=-196\,430+3{,}60\,T$ (298—2500 К) [11];

$\Delta G^\circ_T=-185\,510-0{,}37\,T$ (2500—3270 К) [11];

$\Delta G^\circ_T=-241\,070+16{,}32\,T$ (3270—3773 К) [11];

$\Delta G^\circ_T=-80\,400-23{,}0\,T$ (3773—5700 К) Оценка;

TaC; $\Delta G^\circ_T=-142\,260+1{,}21\,T$ (298—1973 К) [26];

$\Delta G^\circ_T=-142\,860-1{,}55\,T$ (298—2500 К) [11];

$\Delta G^\circ_T=-127\,490-7{,}70\,T$ (2500—3270 К) [11];

$\Delta G^\circ_T=-140\,010-4{,}06\,T$ (3270—4273 К) [11];

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -18\,080 - 32{,}59\,T \ (4273-5700\ \text{K}) \ [11].$$

Для расчетов ΔG°_{T} Ta_2C и TaC принимаем данные [11]. Энергию Гиббса образования Ta_2C при температурах >3773 K оцениваем с учетом теплот плавления TaC, Ta и изменения энтропии при плавлении TaC и Ta, т. е.

$$\Delta G_{\text{пл}} Ta_2C \approx \Delta G_{\text{пл}} TaC + \Delta G_{\text{пл}} Ta = 160\,660 - 39{,}33\,T.$$

Термодинамические константы системы Ta—C приведены в табл. 8.4. В табл. 8.4 приведены и параметры газовой фазы в условиях равновесий TaC—C и Ta_2C—TaC. В первом равновесии газовая фаза состоит из молекул углерода. Для отношения {C/Ta} и p_{Ta} получим:

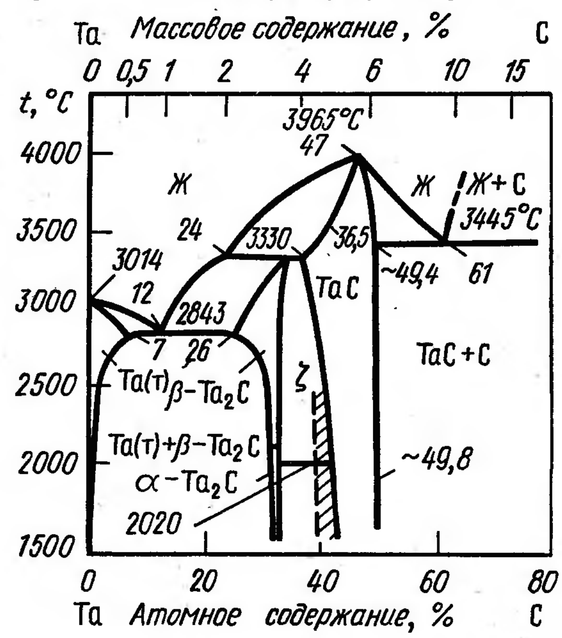


Рис. 8.4. Диаграмма состояния Ta—C

T, K	1000—3270	3270—4273	4273—5700	
lg{C/Ta}	$8410/T+3{,}191$	$6157/T+3{,}884$	$18\,928/T+1{,}105$	
lg p_{Ta}	$-47\,975/T+7{,}081$	$-46\,836/T+6{,}733$	$-39\,342/T+4{,}919$	(8.20)

Для TaC в работе [18] приведено уравнение:

$$\lg p_{Ta} = -47\,770/T + 7{,}168 \ (2500-2950\ \text{K}), \qquad (8.21)$$

удовлетворительно совпадающее с приведенным выше по расчету уравнением (8.20) для равновесия TaC—C. Для условий равновесия фаз Ta_2C—TaC получено:

T, K	1000—3270	3270—4273	
lg {C/Ta}	$2087/T-0{,}126$	$5322/T-1{,}115$	(8.22)
lg p_{Ta}	$-43\,769/T+7{,}695$	$-43\,924/T+7{,}742$	(8.23)

ТАБЛИЦА 8.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ta—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИЯХ TaC—C И Ta_2C—TaC

Параметры	Температура, K									
	1000	2000	2500	3000	3270	3773	4000	4273	5000	5700
Система Ta—C										
$-\lg p^{\circ}_{Ta}$	33,486	13,097	9,007	6,278	5,141	3,559	2,982	2,365	1,055	0,112
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	10,526	6,789	4,305	3,289	1,776	1,225	0,686	—0,371	—1,130
$-\lg a^2_{Ta}\cdot a_C$	9,994	4,906	3,916	3,268	2,998	2,485	2,252	2,185	2,042	1,939
$-\lg a_{Ta}\cdot a_C$	7,408	3,757	3,066	2,626	2,449	2,139	2,032	1,923	1,889	1,871
$-\lg p_{Ta}\cdot p_C$	70,187	27,380	18,862	13,211	10,879	7,474	6,239	4,974	2,573	0,853
Равновесие TaC—C										
$-\lg p_{Ta}$	40,894	16,854	12,073	8,904	7,590	5,698	5,024	4,288	2,944	1,983
$-\lg p^{\circ}_{C_x}$	29,293	10,230	6,162	3,411	2,275	0,591	—0,028	—0,549	—1,387	—2,001
lg{C/Ta}	11,601	6,914	6,303	5,924	5,763	5,738	5,537	5,325	4,798	4,426
Равновесие Ta_2C—TaC										
$-\lg a_{Ta}$	2,588	1,149	0,850	0,642	0,549	0,346	0,220	0,262	0,153	0,068
$-\lg a_C$	4,820	2,608	2,216	1,984	1,900	1,793	1,812	1,661	1,736	1,803
$-\lg p_{Ta}$	36,074	14,246	9,857	6,920	5,690	3,905	3,202	2,627	1,208	0,180
$-\lg p_C$	34,113	13,134	9,005	6,289	5,189	3,569	3,037	2,347	1,365	0,673
$-\lg p_{C_2}$	43,155	16,839	11,770	8,468	7,148	5,510	4,632	3,764	2,893	2,299
$-\lg p_{C_3}$	46,733	18,397	12,969	9,475	8,101	6,096	5,555	4,605	4,047	3,692
$-\lg \Sigma p$	34,108	13,102	8,947	6,195	5,066	3,400	2,803	2,151	0,977	0,056
{C/Ta}	91,44	12,95	7,14	4,34	3,25	2,24	1,55	2,08	0,80	0,36
Объемный состав, %:										
C	98,92	92,81	87,53	80,57	75,32	67,76	58,40	63,75	40,92	24,18
C_2	—	0,02	0,15	0,53	0,83	0,78	1,48	2,44	2,10	1,14
C_3	—	—	0,01	0,05	0,09	0,20	0,18	0,35	0,09	0,02
Ta	1,08	7,17	12,31	18,85	23,76	31,26	39,94	33,46	56,83	74,66

$\lg \Sigma p$	$-41\,836/T+7{,}728$	$-40\,274/T+7{,}250$	(8.24)
$\lg p_C$	$-41\,666/T+7{,}553$	$-38\,338/T+6{,}535$	(8.25)

Из уравнений (8.22)—(8.25) следует, что в интервале 1000—4273 К наиболее стабильным карбидом является Ta_2C, поскольку $\{C/Ta\}>1$. Однако экстраполяция уравнения (8.22) на более высокие температуры показывает, что отношение $\{C/Ta\}$ может быть $<0{,}5$. Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию карбида Ta_2C без учета области гомогенности, используя балансовое уравнение $p_{Ta}=2p_C+4p_{C_2}+6p_{C_3}$ и константу $K=p_{Ta}^2 p_C = a_{Ta}^2 a_C p_{Ta}^{02} p_C^0$. Совместное решение дает:

$$K^{0,5}=2p_C^{1,5}+\frac{4}{K'_{C_2}}p_C^{2,5}+\frac{6}{K'_{C_3}}p_C^{3,5}. \qquad (8.26)$$

Результаты расчета приведены в табл. 8.5.

Для газовой фазы получены следующие уравнения:

T, К	1000—3270	3270—3773	3773—5700	
$\lg \Sigma p$	$-43\,066/T+7{,}923$	$-47\,389/T+9{,}245$	$-36\,294/T+6{,}304$	(8.27)
$\lg p_{Ta}$	$-43\,067/T+7{,}748$	$-47\,413/T+9{,}077$	$-36\,322/T+6{,}138$	(8.28)
$\lg a_{Ta}$	$-2235/T+0{,}403$	$-5028/T+1{,}257$	$525/T-0{,}215$	(8.29)
$\lg a_C$	$-5602/T-0{,}725$	$-10\,081/T+0{,}645$	$-3728/T-1{,}039$	(8.30)

Температура кипения Ta_2C по уравнению (8.27) составляет 5737 К (на 40 К ниже температуры кипения тантала). Суммарные давления газовой фазы при конгруэнтном испарении Ta_2C при температурах выше температуры плавления Ta_2C 3270 К выше давлений насыщенного пара тантала. Отсюда следует, что конгруэнтное испарение Ta_2C имеет место лишь при температурах ниже 3270 К. Верхний предел температуры для конгруэнтного испарения Ta_2C оценим, сопоставляя суммарное давление газовой фазы по уравнению (8.27) для интервала 3270—3773 К с давлением насыщенного пара тантала для того же интервала температуры по данным [28]:

$$\lg p_{Ta}^{\circ}=-38\,855/T+6{,}734 \ (3300—3700\ К).$$

При совместном решении этих уравнений получим $p_{Ta}^{\circ}=\Sigma p_{Ta_2C}$ при 3400 К.

Таким образом, в системе Ta—C наиболее термодинамически стабильным химическим соединением является карбид Ta_2C в кристаллическом состоянии.

В открытых системах в вакууме или в условиях равенства потоков при конгруэнтном испарении необходимо учитывать баланс потоков. В данном случае $w_{Ta}=2w_C$ или $p_{Ta}/p_C=2\sqrt{\frac{180{,}85}{12}}=10^{0{,}890}$.

Состав газовой фазы в этом случае вычисляется при помощи уравнения: $p_{Ta}p_C^{0,5}=K^{0,5}$; $p_C^{1,5}=K^{0,5}\cdot 10^{-0,89}$. Отсюда получим

$$\lg a_{Ta}={}^{1}/_{3}\lg K+0{,}297-\lg p_{Ta}^{\circ}. \qquad (8.31)$$

Активности тантала, рассчитанные по уравнению (8.31), приведены ниже:

T, К	1000	2000	2500	3000	3270
$-\lg a_{Ta}$	1,637	0,482	0,290	0,135	0,086

Эти значения остаются в области карбида Ta_2C с существенным смещением в сторону повышения концентрации тантала. Согласно этим данным, конгруэнтное испарение возможно до 3740 К. При более высоких тем-

ТАБЛИЦА 8.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ КАРБИДА Ta_2C

Параметры	Температура, К									
	1000	2000	2500	3000	3270	3773	4000	4273	5000	5700
$-0{,}5\lg K$	53,130	20,813	14,360	10,065	8,285	5,390	4,720	3,800	1,890	0,516
$-\lg p_C$	35,620	14,076	9,774	6,912	5,727	3,803	3,353	2,744	1,475	0,563
$-\lg p_{Ta}$	35,319	13,775	9,473	6,609	5,422	3,489	3,044	2,428	1,153	0,235
$-\lg p_{C_2}$	45,943	18,723	13,307	9,713	8,220	5,681	5,264	4,557	3,113	2,078
$-\lg p_{C_3}$	51,255	21,223	15,275	11,343	9,709	6,797	6,503	5,797	4,377	3,362
$-\lg \Sigma p$	35,143	13,599	9,279	6,433	5,247	3,315	2,868	2,255	0,980	0,063
Объемный состав, %:										
Ta	66,67	66,67	66,67	66,73	66,77	66,99	66,81	67,03	67,23	67,36
C	33,33	33,33	33,33	33,22	33,12	32,55	32,76	32,44	31,99	31,62
C_2	—	—	—	0,05	0,11	0,43	0,40	0,50	0,74	0,97
C_3	—	—	—	—	—	0,03	0,02	0,03	0,04	0,05
$-\lg a_{Ta}$	1,833	0,678	0,466	0,330	0,281	0,076	0,062	0,063	0,098	0,123
$-\lg a_C$	6,327	3,550	2,985	2,607	2,438	2,027	2,128	2,058	1,846	1,693
$-\overline{\Delta H}_{Ta}$	35,09	25,90	22,31	18,95	17,59	5,49	4,71	5,18	9,33	13,42
$-\overline{\Delta H}_C$	121,14	135,94	142,88	149,74	152,64	146,43	162,97	168,37	176,72	177,12
$\Sigma p/p_{Ta}^{\circ}$	0,022	0,315	0,535	0,700	0,78	1,75	1,30	1,29	1,19	1,12

пературах система преимущественно теряет углерод и выделяется фаза тантала. Если учитывать раствор углерода в тантале по уравнению (8.19) и принять, что активность тантала в растворе равна $1-x_C$, то при температуре плавления тантала $x_C=0{,}1$ и $x_{Ta}=0{,}9$. Эвтектика $[Ta]-Ta_xC$, согласно диаграмме состояния рис. 8.4, содержит 12% (ат.) C. Отсюда следует, что конгруэнтность испарения карбида Ta_2C утрачивается при температуре появления в системе жидкой фазы, т. е. при 3100—3270 К.

Глава 9

КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIA

1. СИСТЕМА Cr—C

Фазовая диаграмма системы Cr—C приведена на рис. 9.1. Карбиды хрома $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 плавятся по перитектическим реакциям при 1793, 2053 и 2168 К соответственно [18]. Стандартные энергии Гиббса образования карбидов хрома по [15, 18, 26, 27] существенно различаются. Так, в расчетах на 1 моль хрома для $CrC_{6/23}$ получено, Дж/моль:

$\Delta G^\circ_T=-17\,890-1{,}73T$ (298—2171 К) [15];

$\Delta G^\circ_T=-14\,490-2{,}97T$ (298—2000 К) [18];

$\Delta G^\circ_T=-13\,970-3{,}33T$ (1100—1300 К) [27];

$\Delta G^\circ_T=-13\,460-3{,}36T$ (298—1773 К) [26];

для $CrC_{3/7}$:

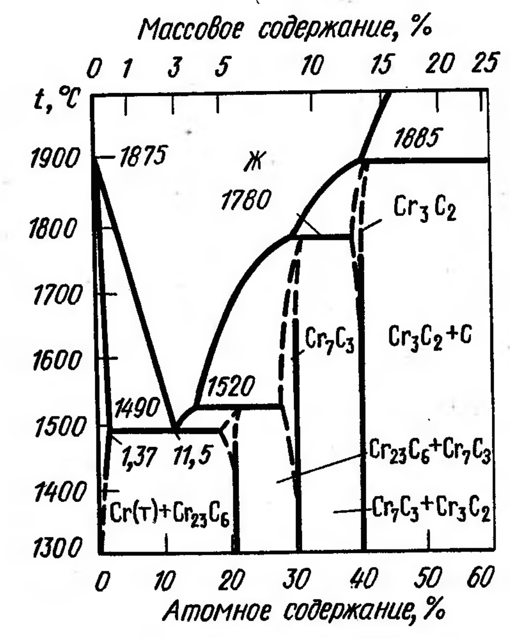


Рис. 9.1. Диаграмма состояния Cr—C

$\Delta G^\circ_T=-25\,000-3{,}65T$ (298—2171 К) [15];

$\Delta G^\circ_T=-21\,620-5{,}77T$ (298—2000 К) [18];

$\Delta G^\circ_T=-21\,940-5{,}32T$ (298—2130 К) [26];

для $CrC_{2/3}$:

$\Delta G^\circ_T=-31\,280-4{,}99T$ (298—2171 К) [15];

$\Delta G^\circ_T=-21\,760-3{,}65T$ (298—2000 К) [18];

$\Delta G^\circ_T=-26\,360-5{,}89T$ (298—2130 К) [26].

Учитывая неточности, усредняем уравнения для ΔG°_T:

$CrC_{6/23}$; $\Delta G^\circ_T=-13\,970-3{,}22T$ (298—1793 К); (9.1)

$CrC_{3/7}$; $\Delta G^\circ_T=-21\,790-5{,}55T$ (298—2053 К); (9.2)

$CrC_{2/3}$; $\Delta G^\circ_T=-26\,360-5{,}89T$ (298—2168 К). (9.3)

По этим уравнениям для констант и активностей компонентов получим:

$\lg a_{Cr}\cdot a_C^{6/23}=-730/T-0{,}168$; (9.4)

$\lg a_{Cr}\cdot a_C^{3/7}=-1138/T-0{,}290$; (9.5)

$\lg a_{Cr}\cdot a_C^{2/3}=-1377/T-0{,}308$. (9.6)

Для равновесия $Cr-Cr_{23}C_6$

$a_{Cr}=1$; $\lg a_C=-2798/T-0{,}644$; (9.7)

для равновесия $Cr_{23}C_6-Cr_7C_3$

$\lg a_{Cr}=-95/T+0{,}002$; $\lg a_C=-2433/T-0{,}727$; (9.8)

для равновесия $Cr_7C_3-Cr_2C_3$

$\lg a_{Cr}=-708/T-0{,}258$; $\lg a_C=-1004/T-0{,}076$ (9.9)

и для равновесия Cr_3C_2-C

$\lg a_{Cr}=-1377/T-0{,}308$; $a_C=1$. (9.10)

Для константы атомизации газообразной CrC_2 при $D_0=1040\pm$ ±20 кДж/моль [21] получим:

$\lg K'_{CrC_2}=-55\,470/T+13{,}308$. (9.11)

В табл. 9.1 приведены термодинамические константы и параметры газовых фаз при равновесиях карбидов хрома. Из данных табл. 9.1 следует, что во всех равновесиях, в том числе и для равновесия Cr_3C_2-C, давления паров хрома на порядки выше давлений углерода.

Для давлений паров хрома над системами Cr—C получим:

$Cr_{23}C_6-Cr_7C_3$; $\lg p_{Cr}=-20\,687/T+7{,}357$ (298—2053 К); (9.12)

$Cr_7C_3-Cr_3C_2$; $\lg p_{Cr}=-21\,288/T+7{,}058$ (298—2168 К); (9.13)

Cr_3C_2-C; $\lg p_{Cr}=-21\,957/T+7{,}009$ (298—2168 К). (9.14)

В справочнике [22] приведены данные экспериментальных исследований:

$Cr_{23}C_6$; $\lg p_{Cr}=-20\,260/T+6{,}663$ (1600—1800 К); (9.15)

Cr_7C_3; $\lg p_{Cr}=-15\,846/T+4{,}017$ (1600—1900 К); (9.16)

Cr_3C_2; $\lg p_{Cr}=-23\,194/T+6{,}525$ (1908—2237 К). (9.17)

ТАБЛИЦА 9.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Cr—C
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДАМИ ХРОМА

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1500	1793	2000	2053	2168
Система Cr—C							
—lg p°_{Cr}	61,709	13,008	6,228	4,056	2,924	2,675	2,176
—lg p°_{C}	117,603	29,293	16,772	12,688	10,526	10,044	9,079
—lg $a_{Cr} \cdot a_C^{6/23}$	2,616	0,898	0,655	0,575	—	—	—
—lg $a_{Cr} \cdot a_C^{3/7}$	4,107	1,428	1,049	0,925	0,859	0,844	—
—lg $a_{Cr} \cdot a_C^{2/3}$	4,926	1,685	1,226	1,076	0,997	0,979	0,943
—lg K'_{CrC_2}	172,739	42,162	23,672	17,629	14,427	13,711	12,278
—lg $\Sigma p^{\circ}_{C_x}$	117,603	29,293	16,725	12,431	10,230	9,701	8,644
Равновесие $Cr_{23}C_6$—Cr							
—lg a_C	10,029	3,442	2,509	2,205	—	—	—
—lg p_C	127,632	32,735	19,281	14,892	—	—	—
—lg p_{CrC_2}	144,234	36,316	21,518	16,213	—	—	—
lg(p_{Cr}/p_C)	65,923	19,727	13,053	10,837	—	—	—
Равновесие $Cr_{23}C_6$—Cr_7C_3							
—lg a_{Cr}	0,317	0,093	0,061	0,051	0,046	0,044	—
—lg a_C	8,887	3,160	2,349	2,084	1,944	1,912	—
—lg p_{Cr}	62,026	13,101	6,289	4,107	2,970	2,719	—
—lg p_C	126,490	32,453	19,121	14,772	12,470	11,956	—
—lg p_{CrC_2}	142,267	35,845	20,859	16,022	13,483	12,920	—
lg(p_{Cr}/p_C)	64,464	19,352	12,832	10,665	9,500	9,237	—
Равновесие Cr_7C_3—Cr_3C_2							
—lg a_{Cr}	2,633	0,966	0,730	0,653	0,612	0,603	0,585
—lg a_C	3,443	1,080	0,745	0,636	0,578	0,565	0,539
—lgp_{Cr}	64,342	13,974	6,958	4,709	3,536	3,278	2,761
—lg p_C	121,046	30,373	17,517	13,324	11,104	10,609	9,618
—lg p_{CrC_2}	133,695	32,558	18,320	13,728	11,317	10,785	9,719
—lg p_{C_2}	142,635	35,449	20,303	15,396	12,779	12,181	11,025
—lg p_{C_3}	145,978	35,514	19,986	14,986	12,307	11,722	10,551
—lg Σp_C	121,046	30,367	17,394	13,052	10,717	10,191	9,139
lg $\{p_{Cr}/p_C\}$	56,704	16,393	10,456	8,343	7,181	6,913	6,378
Равновесие Cr_3C_2—C							
—lg a_{Cr}	4,926	1,685	1,226	1,076	0,997	0,979	0,943
—lg p_{Cr}	66,635	14,793	7,454	5,132	3,921	3,654	3,119
—lg p°_C	117,603	29,293	16,772	12,688	10,526	10,044	9,079
—lg p_{CrC_2}	129,102	31,217	17,326	12,879	10,546	10,031	8,999
—lg p°_{Cr}	135,749	33,289	18,813	14,124	11,623	11,051	9,947
—lg $p^{\circ}_{C_3}$	135,649	32,274	17,751	13,078	10,573	10,027	8,934
—lg Σp_C	117,603	29,281	16,509	12,134	9,765	9,239	9,183
lg (p_{Cr}/p_C)	50,968	14,488	9,055	7,002	5,844	5,585	5,064

Наибольшие различия для уравнения (9.13) и (9.16), но вблизи 1750 К они дают совпадающие давления пара хрома. Уравнение (9.13) предпочтительнее.

2. СИСТЕМА Mo—C

В системе Mo—C образуется два карбида в конденсированном состоянии Mo_2C и MoC_{1-x}. При температурах <1928±20 К, по данным [18], стабильно существует только Mo_2C. Фазовая диаграмма системы Mo—C приведена

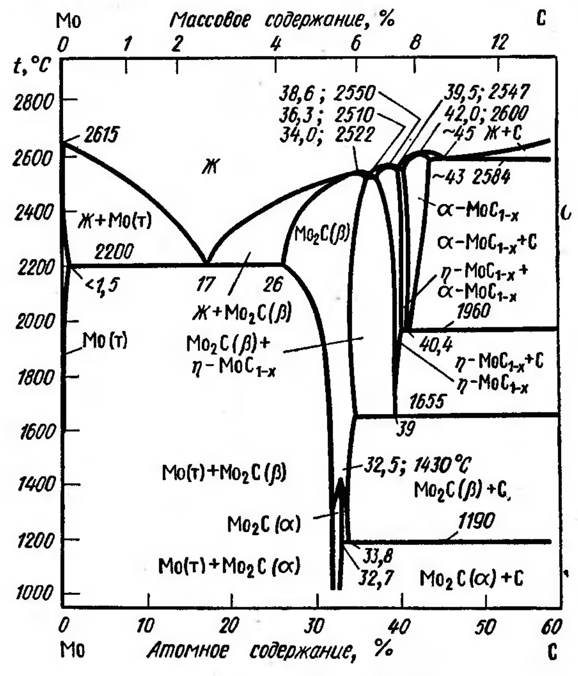


Рис. 9.2. Диаграмма состояния Mo—C

на рис. 9.2. Температура плавления Mo_2C составляет 2693 К. Превращение β-Mo_{1-x} в α-MoC_{1-x}, по данным [18], при 2233±25 К; распад α-MoC_{1-x} на Mo_2C и графит при 1928±20 К. Карбид MoC_{1-x} плавится конгруэнтно при 2853±10 К. Температура плавления молибдена, по данным [28], составляет 2896 К. Значения энергий Гиббса, по данным разных авторов, значительно различаются: для Mo_2C

$$\Delta G^{\circ}_T = 60\,860 - 108{,}64T \ (298-2678\ К) \ [15];$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -49\,060 - 6{,}03T \ (298-2693\ К \ [11];$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -45\,600 - 4{,}18T \ (298-1373\ К) \ [26];$$

для MoC

$$\Delta G^{\circ}_T = 40\,920 - 58{,}66T \ (298-2880\ К) \ [15];$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -7530 - 5{,}44T \ (298-973\ К) \ [26].$$

Учитывая результаты экспериментальных исследований [18], в част-

ТАБЛИЦА 9.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Mo—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ MoC—C

Параметры	Температура, К							
	1000	1500	1928	2000	2500	2693	2853	2896
Система Mo—C								
$-\lg p^{\circ}_{Mo}$	26,474	15,125	10,125	9,497	6,159	5,214	4,530	4,359
$-\lg a^{2}_{Mo}a_C$	3,171	2,377	2,024	1,980	1,742	1,674	—	—
$-\lg a_{Mo}a_C$	1,542	1,175	1,012	0,992	0,881	0,850	0,827	—
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	16,772	11,227	10,526	6,789	5,723	4,945	4,751
$-\lg p^{2}_{Mo}p_C$	85,412	49,399	33,501	31,500	20,849	17,825	—	—
$-\lg p_{Mo}p_C$	57,309	33,072	22,364	21,015	13,829	11,787	10,302	—
Равновесие MoC—C								
$-\lg a_{Mo}$	1,586*	1,189*	—	—	—	—	—	—
	(1,542)	(1,175)	1,012	0,992	0,881	0,850	0,827	—
$-\lg p_{Mo}$	28,060	16,314	—	—	—	—	—	—
	(28,016)	(16,300)	11,137	10,489	7,040	6,064	5,357	—
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C}$	29,293	16,725	10,942	10,230	6,162	4,965	4,113	3,900
$-\lg \Sigma p_C$	29,293	16,647	10,663	9,940	5,770	4,567	3,698	3,480
$-\lg \Sigma p$	28,035	16,172	10,728	10,039	6,108	4,932	4,089	—
$\{\Sigma p_C/p_{Mo}\}$	0,058	0,465	2,98	3,54	18,62	31,41	45,60	—
Объемный состав, %:								
Mo	94,48	72,04	38,96	35,52	11,69	7,38	5,38	—
ΣC_x	5,52	27,96	61,04	64,48	88,31	92,62	94,62	—

* При 1000 и 1500 К активности молибдена взяты для равновесия Mo_2C—C, так как MoC при этих температурах нестабильно. В скобках указаны данные для MoC—C.

ности данные о конгруэнтном испарении MoC_y при $y=0,49$, а также о том, что в условиях равновесия $Mo_2C—MoC_{1-x}—C$ при 1928 К $a_C=1$, для стандартных энергий Гиббса образования карбидов молибдена получено:

Mo_2C; $\Delta G^{\circ}_T=-45\,600-15,10T$ (298—2693 К);

MoC_{1-x}; $\Delta G^{\circ}_T=-21\,085-8,44T$ (298—2853 К).

Отсюда для констант получим:

$$\lg a^2_{Mo}\cdot a_C=-2382/T-0,789; \qquad (9.18)$$

$$\lg a_{Mo}\cdot a_C=-1101/T-0,441. \qquad (9.19)$$

Термодинамические константы системы Mo—C и параметры газовой фазы над карбидами молибдена приведены в табл. 9.2.

Результаты расчета газовой фазы над системой Mo_2C (MoC)—C при 1000 К показывают, что газовая фаза состоит в основном из паров молибдена и при этой температуре система Mo—C не имеет конгруэнтно испаряющегося состава. При 1500 К отношение {ΣC/Mo} в газовой фазе совпадает с левой границей области гомогенности. Можно полагать, что этот состав испаряется конгруэнтно. Таким образом, минимальная температура конгруэнтного испарения в системе Mo—C составляет ~1500 К для $MoC_{0,47}$. При температурах >1500 К газовая фаза над системой MoC—C существенно обогащается углеродом. Для суммарного давления газовой фазы и давления пара молибдена по данным табл. 9.2 получено:

T, К	1000—1928	1928—2853	
$\lg \Sigma p$	$-35\,957/T+7,922$	$-39\,479/T+9,749$	(9.20)
$\lg p_{Mo}$	$-35\,159/T+7,099$	$-34\,371/T+6,690$	(9.21)

Рассмотрим равновесие Mo_2C—MoC в интервале 1928—2693 К. Результаты расчета приведены в табл. 9.3, из которых следует, что в газовую фазу преимущественно переходит углерод.

ТАБЛИЦА 9.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ Mo_2C—MoC и Mo_2C—Mo

Параметры	Температура, К						
	1928	2000	2500	2693	1928	2500	2673
	Система Mo_2C—MoC				*Система Mo_2C—Mo*		
$-\lg a_{Mo}$	1,012	0,988	0,861	0,814	0,00	0,00	0,00
$-\lg a_C$	0,00	0,004	0,020	0,036	2,024	1,742	1,674
$-\lg p_{Mo}$	11,137	10,485	7,020	6,028	10,125	6,159	5,214
$-\lg p_C$	11,227	10,530	6,809	5,759	13,251	8,531	7,397
$-\lg p_{C_2}$	12,432	11,631	7,377	6,175	15,275	10,821	9,451
$-\lg p_{C_3}$	11,383	10,585	6,380	5,238	17,455	11,546	10,152
$-\lg \Sigma p$	10,719	10,043	6,149	5,040	10,125	6,157	5,211
Объемный состав, %:							
Mo	41,13	36,14	13,46	10,27	99,93	99,58	99,34
C	33,44	32,58	21,88	19,08	0,07	0,42	0,65
C_2	2,08	2,58	5,92	7,32	—	0,002	0,006
C_3	23,35	28,70	58,74	63,33	—	—	—
$\{\Sigma p_C/p_{Mo}\}$	2,62	3,43	15,60	21,78	$10^{-3,118}$	$10^{-2,368}$	$20^{-2,176}$

Вместе с тем, как видно из табл. 9.3, над системой Mo—Mo_2C газовая фаза состоит преимущественно из паров молибдена. Следовательно, в рассматриваемом интервале температур Mo_2C испаряется конгруэнтно. Это заключение согласуется с ранее принятыми в расчет экспериментальными данными о конгруэнтном испарении карбида Mo_2C. Расчет конгруэнтного испарения карбида Mo_2C проводим без учета области гомогенности по уравнению: $p_{Mo} = 2p_C + 4p_{C_2} + 6p_{C_3}$, или, учитывая константу $K = p^2_{Mo} \cdot p_C$ и константы диссоциации C_2 и C_3, получим:

$$0{,}5K^{0,5} = p_C^{1,5} + \frac{2}{K'_{C_2}} p_C^{2,5} + \frac{3}{K'_{C_3}} p_C^{3,5}. \quad (9.22)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения Mo_2C приведены в табл. 9.4.

Для параметров системы по данным табл. 9.4 в интервале 1928—2693 К получим:

$$\lg\Sigma p = -35\,564/T + 7{,}589; \quad (9.23)$$

$$\lg p_{Mo} = -35\,550/T + 7{,}444; \quad (9.24)$$

$$\lg a_C = 2206/T - 1{,}428; \quad (9.25)$$

$$\lg a_{Mo} = -2287/T + 0{,}316. \quad (9.26)$$

Для давления пара молибдена над $MoC_{0,49}$ по данным Фриза, приведенным в работе [18], получено:

$$\lg p_{Mo} = -34\,860/T + 7{,}395 (2398-2832\ К). \quad (9.27)$$

Уравнение (9.27) удовлетворительно согласуется с уравнением (9.24). Экстраполяция функций без учета плавления карбида на более высокие температуры показывает, что конгруэнтность, по-видимому, сохраняется. Для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p = -33\,018/T + 6{,}644. \quad (9.28)$$

ТАБЛИЦА 9.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ Mo_2C

Параметры	Температура, К					
	1928	2000	2300	2500	2693	5000
$-0{,}5\lg K$	17,052	16,051	12,572	10,726	9,214	0,706
$-\lg p_C$	11,511	10,851	8,554	7,333	6,332	0,599
$-\lg p_{Mo}$	10,995	10,325	7,992	6,758	5,747	0,106
$-\lg p_{C_2}$	12,998	12,273	9,768	8,426	7,339	1,361
$-\lg p_{C_3}$	12,231	11,548	9,193	7,953	6,950	1,749
$-\lg\Sigma p$	10,857	10,189	7,860	6,627	5,617	—0,040
$-\lg a_C$	0,284	0,325	0,467	0,544	0,609	0,970
$-\lg a_{Mo}$	0,870	0,828	0,677	0,599	0,533	0,148
Объемный состав, %:						
Mo	72,84	73,05	73,84	74,00	74,16	71,44
C	22,20	21,76	20,24	19,68	19,29	22,96
C_2	0,72	0,82	1,27	1,59	1,90	3,97
C_3	4,23	4,37	4,65	4,72	4,65	1,63

По уравнению (9.28) температура кипения MoC_y 4970 К практически совпадает с температурой кипения молибдена, которая по данным [28] 4966 К, а по данным [39] 4912 К.

3. СИСТЕМА W—C

Температура плавления вольфрама 3695 по данным [28], 3680 по данным [39] и 3678 К по данным [18]. Температура кипения вольфрама 5969 К [28].

Система W—C подобна системе Mo—C (рис. 9.3). Карбид WC_{1-x} стабилен лишь при температурах >2800 К. Температура плавления карбида W_2C 3008±6 К. Стандартные энергии Гиббса по данным различных авторов приведены ниже:

для карбида W_2C:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3050
ΔG°_T	$-41\,100-26{,}90T$	$-19\,620-48{,}37T$	$-7590-54{,}39T$ [11]
ΔG°_T	$-26\,780-4{,}18T$	(>1573 К) [27]	
ΔG°_T	$-30\,540-2{,}34T$	(1575—1673 К) [26]	

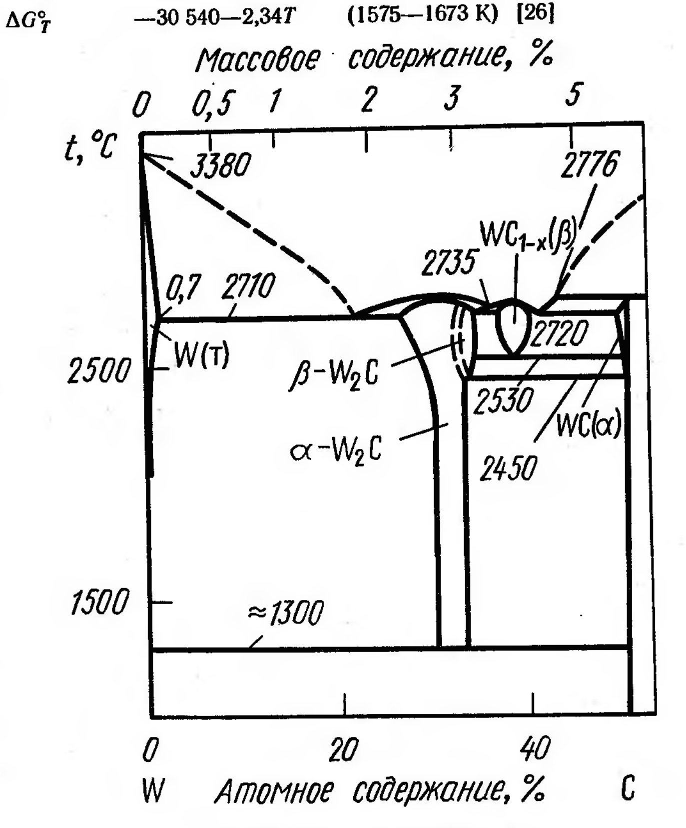


Рис. 9.3. Диаграмма состояния W—C

ТАБЛИЦА 9.5.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ W—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ W—W_2C, W_2C—WC и W_2C—C

Параметры	Температура, К								
	1000	1500	2000	2350	2500	2800	3000	4000	5000
				Система W—C					
$-\lg p^\circ_W$	37,058	22,114	14,603	11,245	10,095	8,167	7,098	3,435	1,351
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	10,526	7,746	6,789	5,191	4,305	1,225	−0,371
$-\lg a^2_W \cdot a_C$	3,552	3,143	3,039	3,031	3,035	3,053	3,070	(3,114)	(3,140)
$-\lg a_W \cdot a_C$	2,180	1,744	1,573	1,516	1,500	1,480	1,474	(1,442)	(1,422)
				Равновесие W—W_2C					
$-\lg p_C$	32,845	19,915	13,565	10,777	9,824	8,244	7,375	(4,339)	(2,769)
$-\lg \Sigma p$	32,845	19,912	13,527	10,650	9,638	7,903	6,914	(3,384)	(1,335)
$\{\Sigma C/W\}$	$10^{4,213}$	$10^{2,199}$	10,91	2,94	1,87	0,84	0,528	(0,125)	(0,038)
Объемный состав, %:									
C	100,0	99,37	91,61	74,60	65,11	45,58	34,57	(11,09)	(3,68)
W	—	0,63	8,39	25,40	34,89	54,42	65,43	(88,91)	(96,32)
		Равновесие W_2C—WC			*Равновесие W_2C—C*				
$-\lg a_W$	1,372	1,399	1,466	1,516	1,517	1,527	1,535	1,557	1,570
$-\lg a_C$	0,808	0,345	0,107	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$-\lg p_W$	38,430	23,513	16,069	12,761	11,612	9,694	8,633	4,992	2,921
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	30,301	17,106	10,429	7,183	6,162	4,395	3,411	−0,028	−1,387
$\lg\{\Sigma C/W\}$	8,329	6,426	5,878	5,931	5,842	5,717	5,653	5,505	4,775

Примечание. Значения в скобках получены экстраполяцией.

для карбида WC:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3054
ΔG°_T	$-32\,900-8{,}83T$	$-23\,250-18{,}49T$	$-10\,940-24{,}64T$ [11]
ΔG°_T	$-42\,260-4{,}98T$	(1173—1575 К) [26]	

Очевидны существенные расхождения. Анализ наиболее полных табличных данных [11] показывает, что карбид WC стабилен до 2350 К и диспропорционирует на W_2C и C при температурах >2350 К.

Для расчетов принимаем справочные данные [11]. Термодинамические константы системы W—C и параметры газовой фазы над системами W—W_2C, W_2C—WC и W_2C—C приведены в табл. 9.5.

Как следует из табл. 9.5, в условиях равновесия фаз W—W_2C при температурах <2800 К равновесная газовая фаза содержит преимущественно углерод и, следовательно, не может испаряться конгруэнтно. Поскольку карбид WC при температурах >2350 К диспропорционирует на W_2C и углерод, то при температурах выше 2500 К определяющим будет равновесие W_2C—C. Из данных табл. 9.5 следует, что по правой границе основным компонентом газовой фазы во всем интервале температур над системой W_2C—WC и W_2C—C является углерод. Отсюда конгруэнтное испарение W_2C можно ожидать лишь при температурах >3000 К, поскольку отношение $\{\Sigma C/W\}$ в газовой фазе при 3000 К достигает состава области гомогенности. Для расчета конгруэнтного испарения W_2C можно использовать уравнение:

$$p_W = 2p_C + 4p_{C_2} + 6p_{C_3},$$

или, учитывая $K = p^2_W p_C = p^{\circ 2}_W p^\circ_C a^2_W a_C$,

$$0{,}5K^{0{,}5} = p_C^{1{,}5} + \frac{2}{K_{C_2}} p_C^{2{,}5} + \frac{3}{K_{C_3}} p_C^{3{,}5}. \tag{9.29}$$

Компонентами C_4 и C_5 пренебрегаем. Результаты расчетов конгруэнтной диссоциации W_2C приведены в табл. 9.6.

Из табл. 9.6 следует, что

$$\lg\Sigma p = 40\,253/T + 6{,}504. \tag{9.30}$$

Экстраполяция уравнения (9.27) дает температуру кипения 6189 К, т. е. на 200 К выше температуры кипения вольфрама. Конгруэнтное испарение

ТАБЛИЦА 9.6

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ W_2C

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %
	T=3000 К		T=4000 К		T=5000 К	
$K^{0,5}$	10,786	—	5,605	—	2,736	—
Компоненты:						
C	7,392	3,328	3,940	33,10	2,029	32,98
W	7,090	66,70	3,635	66,79	1,722	66,80
C_2	10,673	0,02	6,437	0,11	4,221	0,21
C_3	12,783	—	8,263	—	6,039	0,003
Σ	6,914	100,0	3,460	100,0	1,547	100,0
a_C	3,087	—	2,715	—	2,400	—
a_W	−0,008	—	0,200	—	0,371	—

W_2C, как следует из табл. 9.6, возможно лишь при температурах >3000К. Однако эти данные следует считать приближенными и требующими уточнения.

Глава 10

КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIIA

1. СИСТЕМА Mn—C

Диаграмма состояния системы Mn—C приведена на рис. 10.1 [5]. Согласно диаграмме, в системе Mn—C образуются два карбида $Mn_{23}C_6$ и Mn_7C_3. В системе Mn—C установлены следующие тройные равновесия (приведены массовые содержания углерода, %, в скобках — атомные содержания, %):

1093 К; α-Mn 1,0(4,4) — γ-Mn 1,3(5,7) — $Mn_{23}C_6$ 4,2(16,7)

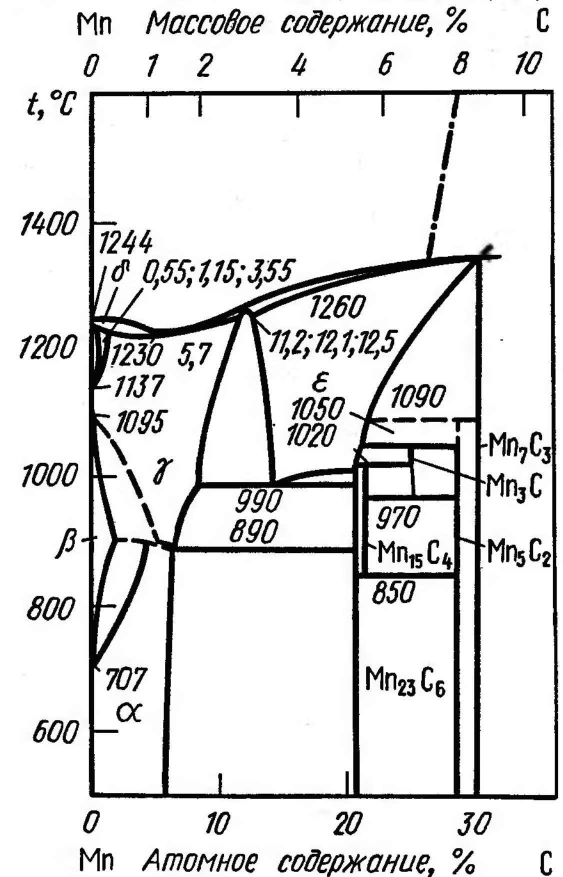


Рис. 10.1. Диаграмма состояния Mn—C

1130 К; β-Mn 0,05(0,23) — α-Mn 0,90(4,0) — γ-Mn 1,1(4,8)

1223 К; γ-Mn 2,3(9,7) — ε-фаза 3,0(12,3) — $Mn_{23}C_6$ 4,8(18,8)

1283 К; ε-фаза 3,4(12,3) — $Mn_{23}C_6$ 5,18(20,0) — Mn_7C_3 6,9(25,3)

1508 К; δ-Mn 0,5(0,12) — γ-Mn 0,25(1,15) — Расплав 0,8(3,55)

1533 К; Расплав 2,7 (11,2) — γ-Mn 2,95(12,1) — ε-фаза 3,05(12,5)

1613 К; Расплав 8,1(28,7) — ε-фаза 8,4(29,5) — Mn_7C_3 8,75(30,5)

Энергия Гиббса наиболее достоверно установлена для карбида Mn_7C_3. По данным [15] можно предложить следующие уравнения:

$$7Mn_{(\alpha)} + 3C = Mn_7C_3;\ \Delta G^\circ_T = 80\,140 - 162{,}09T\ (298-990\ К);$$

$$7Mn_{(\beta)} + 3C = Mn_7C_3;\ \Delta G^\circ_T = 64\,070 - 145{,}85T\ (990-1360\ К);$$

$$7Mn_{(\gamma)} + 3C = Mn_7C_3;\ \Delta G^\circ_T = 47\,480 - 133{,}89T\ (1360-1410\ К);$$

$$7Mn_{(\delta)} + 3C = Mn_7C_3;\ \Delta G^\circ_T = 37\,100 - 126{,}31T\ (1410-1516\ К);$$

$$7Mn_{ж} + 3C = Mn_7C_3;\ \Delta G^\circ_T = -66\,370 - 57{,}03T\ (1516-1613\ К).$$

При этом последнее уравнение следует ограничить верхним пределом температуры (плавлением Mn_7C_3), равным 1613 К.

Для активности марганца в равновесии Mn_7C_3—C получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{Mn} &= 598/T - 1{,}209\ (298-990К);\\ \lg a_{Mn} &= 478/T - 1{,}088\ (990-1360\ К);\\ \lg a_{Mn} &= 357/T - 0{,}999\ (1360-1410\ К);\\ \lg a_{Mn} &= 277/T - 0{,}942\ (1410-1516\ К);\\ \lg a_{Mn} &= -495/T - 0{,}433\ (1516-1613\ К). \end{aligned} \tag{10.1}$$

Для карбида $Mn_{23}C_6$ по данным [27]

$$^{23}/_6 Mn_{(\alpha)} + C = \frac{1}{6} Mn_{23}C_6;\ \Delta G^\circ_T = -24\,690 - 23{,}01T\ (893-990\ К);$$

$$^{23}/_6 Mn_{(\beta)} + C = \frac{1}{6} Mn_{23}C_6;\ \Delta G^\circ_T = -32\,760 - 14{,}98T\ (990-1073\ К).$$

Растворимость углерода в марганце составляет: Mn_α 1,35% (ат.) при 298 К и 6% (ат.) при 1163 К; $Mn_\beta \sim 2\%$ (ат.) при 1173 К; Mn_γ 12,2% (ат.) при 1533 К; Mn_δ 0,55% (ат.) при 1508 К, в жидком марганце $\lg [C] = -460/T + 1{,}75$ (1623—1973 К).

Для давлений насыщенного пара марганца по данным [15] с учетом данных [39] получим:

$$Mn_{(\alpha)};\ \lg p^\circ_{Mn} = -14\,492/T + 7{,}088\ (298-990\ К);\ \Delta G^\circ_T = 277\,460 - 135{,}70T;$$

$$Mn_{(\beta)};\ \lg p^\circ_{Mn} = -13\,858/T + 6{,}448\ (990-1360\ К);\ \Delta G^\circ_T = 265\,325 - 123{,}45T;$$

$$Mn_{(\gamma)};\ \lg p^\circ_{Mn} = -13\,607/T + 6{,}261\ (1360-1410\ К);\ \Delta G^\circ_T = 260\,520 - 119{,}87T;$$

$$Mn_{(\delta)};\ \lg p^\circ_{Mn} = -13\,134/T + 5{,}926\ (1410-1517\ К);\ \Delta G^\circ_T = 251\,460 - 113{,}46T;$$

$$Mn_{ж};\ \lg p^\circ_{Mn} = -12\,078/T + 5{,}229\ (1517-2335\ К);\ \Delta G^\circ_T = 231\,245 - 100{,}11T.$$

Для давлений пара марганца над Mn_7C_3 получим:

T, К	298—990	990—1360	1360—1410
$\lg p_{Mn}$	$-13\,894/T+5{,}879$	$-13\,380/T+5{,}360$	$-13\,250/T+5{,}262$

T, K	1410—1516	1516—1617
$\lg p_{Mn}$	$-12\,857/T+4{,}984$	$-12\,573/T+4{,}796$

Из этих данных в сопоставлении с насыщенными парами углерода видно, что газовая фаза над системой Mn—C содержит лишь пары марганца. Температура кипения карбида марганца составляет ~2600 K.

2. СИСТЕМА Tc—C

Технеций науглероживается в газовых смесях H_2—C_6H_6. При 1183 K растворимость углерода в технеции по данным [27] составляет 7—8% (ат.). Данные о карбидах технеция отсутствуют. Указывается на возможность образования карбида TcC [22].

3. СИСТЕМА Re—C

Диаграмма состояния системы Re—C эвтектического вида с температурой плавления эвтектики 2755 K при 16,9% (ат.) Re [6] (рис. 10.2). Растворимость углерода при этой температуре составляет 11,7% [6]. Однако, по более поздним данным [27], предельная концентрация углерода в рении составляет ~5%. Для температурной зависимости атомного содержания углерода (%) получено: $\lg[C]=-5510/T+2{,}72$ (1673—2723 K).

Эвтектика по данным этого исследования получена при 17% (ат.) C. Для жидкого рения при 3723, 4073 и 4273 K получено 20; 39 и 41,6% (ат.) C. Если принять растворимость углерода в эвтектической точке 17% (ат.) и при 4273 K 41,6% (ат.), то для растворов углерода в жидком рении получим: $\lg[C]=-3011/T+2{,}324\times$ $\times$(2753—4273 K).

Этому уравнению соответствует точка при 4073 K и не соответствует точка при 3723 K. Изменения энергии Гиббса при образовании растворов углерода в твердом и жидком рении получим:

$C=[C]_{Re}$; $\Delta G^\circ_T=105\,495-13{,}79T$ (1673—2753 K);

$C=[C]_{Re_ж}$; $\Delta G^\circ_T=57\,640-6{,}20T$ (2753—4273 K).

Рис. 10.2. Диаграмма состояния Re—C

В связи с тем что давления насыщенного пара углерода и при высоких температурах значительно выше давлений насыщенного пара рения, в условиях вакуума углерод из растворов в рении активно испаряется. Для твердых растворов углерода в рении, принимая эти растворы регулярными, для теплового эффекта получим: $\Delta\bar{H}_C=RT\ln\gamma_C/(1-x_C)^2$.

Учитывая, что 2753 K для твердого раствора $x_C=0{,}05$ при $a_C=1$, $\gamma_C=20$, $\Delta\bar{H}_C=75\,980$ Дж/моль. Отсюда $\lg\gamma_C=(3970/T)(1-x_C)^2$.

В табл. 10.1 приведены давления насыщенного пара рения по данным [11] и углерода по данным [28], отношения суммарных давлений углерода и атомарного углерода к давлению пара рения $\{\Sigma p_C/p^\circ_{Re}\}$ при $a_C=1$. Учитывая уравнение Лангмюра для испарения с открытой поверхности, рассчитаны отношения скоростей для насыщенных и разбавленных растворов углерода в рении:

$$\{w_C/w_{Re}\}=\frac{3{,}94}{p_{Re}}(p_C+\sqrt{2}\,p_{C_2}+\sqrt{3}\,p_{C_3}+2\,p_{C_4}+\sqrt{5}\,p_{C_5}). \quad (10.2)$$

Из табл. 10.1 видно, что при температурах >2500 K скорости испарения углерода достаточно велики, что создает возможность эффективного обезуглероживания растворов рения при высоких температурах в вакууме.

ТАБЛИЦА 10.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Re—C

Параметры	Температура, K						
	1000	2000	2753	3000	3453	4000	5000
$-\lg p^\circ_{Re}$	32,743	12,707	7,312	6,146	4,452	3,000	1,179
$-\lg p^\circ_C$	29,293	10,526	5,418	4,305	2,682	1,225	—0,371
$-\lg K'_{C_2}$	25,297	9,429	5,066	4,110	2,711	1,442	—0,163
$-\lg K'_{C_3}$	55,606	21,005	11,485	9,392	6,332	3,556	0,048
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,292	9,940	4,232	2,693	0,808	—0,513	—1,854
$\lg\{\Sigma p_C/p^\circ_{Re}\}$	3,451	2,767	3,080	3,453	3,644	3,513	3,033
$\lg\{p^\circ_C/p^\circ_{Re}\}$	3,450	2,181	1,894	1,841	1,770	1,775	1,550
$\lg\{w_C/w_{Re}\}_{нас}$	4,046	3,220	3,285	3,541	3,666	3,860	3,387
$\lg\{w_C/w_{Re}\}_{разб}$	4,045	2,776	2,489	2,436	2,365	2,370	2,145
$-\lg w_{C(нас)}$ [моль/(см$^2\cdot$с)]	29,68	10,62	5,23	3,82	2,03	0,42	—0,88

Глава 11
СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIIIA С УГЛЕРОДОМ

1. СИСТЕМА Fe—C

Система Fe—C наиболее хорошо изучена. Диаграмма состояния системы Fe—C приведена на рис. 11.1 (сплошные линии — для метастабильного равновесия Fe_3C—Fe, за исключением стабильного равновесия между фазами δ- и γ-Fe с расплавом, пунктирные — для равновесия Fe—$C_{гр}$). Температура плавления железа 1809±2 K. Энергии Гиббса образования карбида Fe_3C по данным [26] приведены ниже:

$3Fe_{(\alpha)}+C=Fe_3C$; $\Delta G^\circ_T=29\,037-28{,}03T$ (298—1000 K);

$3Fe_{(\gamma)}+C=Fe_3C$; $\Delta G^\circ_T=11\,234-11{,}00T$ (1000—1410 K).

По данным [15]:

$3Fe_{(\alpha)}+C=Fe_3C_{(\alpha)}$; $\Delta G^\circ_T=26\,340-21{,}55T$ (298—463 K);

$3Fe+C=Fe_3C_{(\beta)}$; $\Delta G^\circ_T=27\,780-24{,}64T$ (463—1184 K);

$3Fe_{(\gamma)}+C=Fe_3C_{(\beta)}$; $\Delta G^\circ_T=12\,070-11{,}39T$ (1184—1665 K);

$3Fe_{(\delta)}+C=Fe_3C_{(\beta)}$; $\Delta G^\circ_T=7610-8{,}72T$ (1665—1809 K);

$3Fe_{ж}+C=Fe_3C_{(\beta)}$; $\Delta G^\circ_T=-39\,860+17{,}52T$ (1809—2000 K).

Из приведенных уравиеиий следует, что карбид β-Fe_3C стабилен в интервале 1127—2000 K, по данным [15] — выше 1080 K, по данным [26] — выше 1020 K. Учитывая сказаиное о стабильности карбида Fe_3C при температурах $>$1020—1127 K, следует отметить условность деления системы Fe—C на стабильную и метастабильную. Кроме того, для температур ниже 500 K обнаруживается метастабильиый карбид Fe_2C, которому иногда приписывают формулу Fe_7C_3 [7].

Для активности углерода в γ-Fe предложеио уравнение $\lg a_C = \lg([C]/(100-2[C])-0{,}92+[(2300+3860\ [C])/(100-[C])]/T$(1073—1768 K) [73]; в жидком железе $\lg a_C = \lg([C]/100-2C)-0{,}87+0{,}72\,[C]/(100-[C])+[(1180+3400\,[C]/(100-[C])]/T$ (1473—2033 K) [74] ([C] — атомное содержание углерода, %).

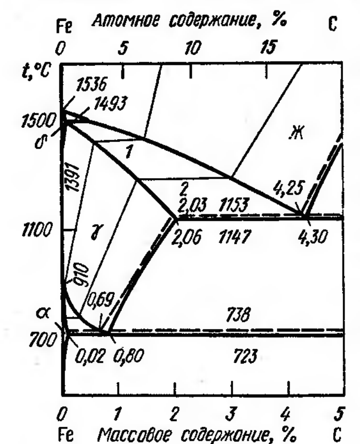


Рис. 11.1. Диаграмма состояния Fe—C (Fe_3C) с линиями изоактивности:
1 — a_C=0,1; 2 — a_C=0,5; сплошные линии Fe_3C; пунктирные — углерод

Растворимость углерода в α-Fe в равновесии с графитом определяется по формулам: $\lg[C]^*=-5550/T+4{,}48$; $\lg[C]^{**}=-5550/T+3{,}81$ (873—996 K) [74] и в равиовесии с Fe_3C в α-Fe: $\lg[C]^*=-2121/T+1{,}08$ (573—973 K); $\lg[C]^{**}=-2121/T+0{,}41$ [75].

Для линии солидус растворимость углерода в γ-Fe [27] составляет: $[C]^{**}=8{,}59-5{,}62\cdot10^{-3}T$.

Растворимость углерода в жидком железе [76] характеризуется выражением $[C]^{**}=1{,}34+2{,}53\cdot10^{-3}T$(1473—1973 K).

Предел растворимости углерода в α-Fe при равновесии с Fe_3C [77] составляет: $\lg[C]^{**}=0{,}31-2645/T$ (573—993 K).

Если выделяющийся цементит существует без внутренних напряжений, то предел растворимости углерода снижается [74]: $\lg[C]^{**}=-3235/T+0{,}24$ (473—993 K) и для средннх значений по данным [74]: $\lg[C]^{**}=-4040/T+2{,}38$.

Изменения энергии Гиббса для растворов углерода в железе [74] определяются по формулам:

$C=[C]_{\alpha-Fe}$; $\Delta G^\circ_T=106\,274-47{,}70T$ (873—993 K);

$C=[C]_{\gamma-Fe}$; $\Delta G^\circ_T=44\,016-17{,}62T$ (1013—1413 K);

$C=[C]_{Fe\,ж}$; $\Delta G^\circ_T=22\,940-16{,}65T$ (1423—2033 K);

$2{,}2Fe_{(\alpha)}+C=Fe_{2,2}C$; $\Delta G^\circ_T=20\,290-10{,}46T$ (473—673 K);

$3Fe_{(\gamma)}+C=Fe_3C$; $\Delta G^\circ_T=11\,234-10{,}88T$ (1003—1423 K).

Паровая фаза над системой Fe—C, очевидно, состонт из 100% Fe вплоть до температуры кипения железа, когда скорость нспарения железа, как показывает расчет, в 140 раз превышает суммарную скорость испарения углерода.

* Атомиое содержание углерода, %.
** Массовое содержание углеродв, %.

2. СИСТЕМА Co—C

Стабильные карбиды в данной системе отсутствуют. Соединенин Co_2C и Co_3C получены химическим синтезом [27]. Энергия Гиббса образования Co_2C из компонентов в стандартных состояниях по данным [15] составляет:

$2Co+C=Co_2C$; $\Delta G^\circ_T=16\,630-8{,}95T$ (298—1766 K);

$2Co_{ж}+C=Co_2C$; $\Delta G^\circ_T=-13\,810+8{,}37T$ (1766—3000 K).

При всех температурах, как следует из приведенных уравнений, ΔG°_T — положнтельная величнна. Растворимость углерода в твердом кобальте

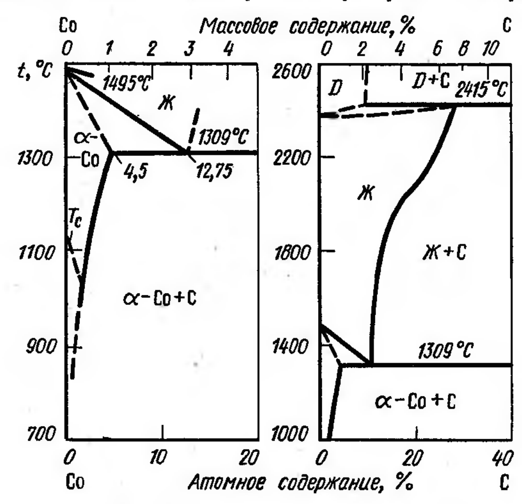


Рис. 11.2. Диаграмма состояния Co—C

[78] ([C] — атомное содержание, %) составляет: $\lg[C]=-2500/T+2{,}2$ (1073—1573 K). В жидком кобальте [27]: $\lg[C]=-1090/T+1{,}76$ (1592—2043 K).

Диаграмма состояния системы Co—C эвтектического типа с температурой плавления эвтектики при 12,75% (ат.) C равной 1582 K (рис. 11.2).

Энергия Гиббса при образовании твердых растворов углерода в кобальте по данным [78] определяется уравнениями: $\Delta G^\circ_T=43\,640-3{,}50T\times$(1073—1573 K) н по данным [26, 27, 80], $\Delta G^\circ_T=80\,460-27{,}60T$ (1073—1373 K).

При 1530 K эти уравнения дают одинаковые значения ΔG°_T. Предпочтительнее, по-видимому, уравнение, приведенное в работе [78]. Для жидкого кобальта получено уравнение: $\Delta G^\circ_T=20\,920+4{,}60T$ (1592—2043 K).

Из этих данных следует, что в условиях вакуума в системе Co—C прнблизительно с такой же интенсивностью, как и в системе Fe—C, испаряется кобальт.

3. СИСТЕМА Ni—C

Диаграмма состояния системы Ni—C эвтектического типа. Эвтектика при 1587 K и атомном содержании углерода 9,4% (рис. 11.3). Предельная растворимость в твердом состоянии 3,4% (ат.) C.

Фаза Ni_3C существует лишь в метастабильном виде. Энергия Гиббса образования этой фазы, по данным [15], составляет:

$\Delta G^\circ_T = 33\,890 - 7{,}03T$ (298—1726 K);

$\Delta G^\circ_T = -14\,225 + 20{,}92T$ (1726—3000 K).

По данным [26], $\Delta G^\circ_T = 39\,750 - 17{,}15T$ (298—773 K).

Экспериментально при цементации в токе CO при 523—673 K получен карбид Ni_3C. При температурах > 673 K карбид не образуется. Пределы растворимости углерода в твердом и жидком никеле [27,80] составляют ([C] — атомное содержание углерода, %):

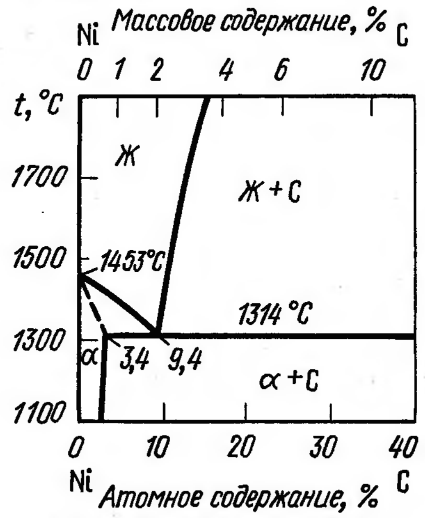


Рис. 11.3. Диаграмма состояния Ni—C

$\lg [C] = -2600/T + 2{,}2$ (773—1573 K);

$\lg [C] = -896/T + 1{,}55$ (1673—1973 K).

Для энергий Гиббса при образовании растворов углерода в твердом и жидком никеле получим:

$C = [C]_{Ni}$; $\Delta G^\circ_T = 49\,780 - 3{,}83T$ (773—1573 K);

$C = [C]_{Ni_ж}$; $\Delta G^\circ_T = 17\,150 + 8{,}62T$ (1673—1973 K).

Поведение системы Ni—C в вакууме аналогично поведению систем Fe—C и Co—C.

4. СИСТЕМЫ Ru—C, Rh—C, Pd—C

Системы Ru—C, Rh—C, Pd—C имеют эвтектические диаграммы состояния [7]. По данным [5], в рутении при температуре кипения растворяется 4,8% C, в жидком родии (2300—3900 K) растворимость от 1,42 до 7,38% C; в жидком палладии — 2,45% C. Эвтектические температуры составляют для рутения $T_э = 2215$ K, $T_{пл} = 2523$ K; для родия $T_э = 1967$ K, $T_{пл} = 2236$ K; для палладия $T_э = 1777$ K, $T_{пл} = 1825$ K.

Атомные концентрации углерода в эвтектиках (числитель) и пределы растворимости в твердом состоянии (знаменатель) приведены ниже, %:

	$T_э$, K	[C],% (ат)		
Ru—C	2215	эвт	/	тв
Rh—C	1967	15,5	/	3,75
Pd—C	1777	—	/	~5

Для растворов углерода [27] (атомное содержание, %) в рутении $\lg [C] = -4438/T + 3{,}02$ (1073—1523 K); $\Delta G^\circ_T = 84\,970 - 19{,}53T$, в родии $\lg [C] = -4613/T + 3{,}05$ (1073—1523 K); $\Delta G^\circ_T = 88\,320 - 20{,}10T$, в палладии* $\lg [C] = -3022/T + 2{,}42$ (1073—1673 K); $\Delta G^\circ_T = 57\,860 - 8{,}04T$.

Температуры кипения рутения, родия и палладия соответственно составляют [39]: 4423, 3970 и 3237 K. Поскольку температура сублимации графита 3990 K, то возможности разгонки в нейтральном вакууме ограниченно существуют для рутения (преимущественное испарение углерода) и палладия (преимущественное испарение палладия), подобно, например, системе Ni—C. Однако наиболее эффективным процессом обезуглероживания палладия является окисление углерода.

Рутений, родий и палладий образуют газообразные соединения с углеродом: RuC, RhC и PdC, энергии диссоциации которых соответственно равны [25]: 632±17, 582±13 и 531 кДж/моль. Энергия диссоциации PdC оценена по экстраполяции. При сверхнизких температурах (1,28—1,9 K и менее) карбиды родия и рутения RhC и RuC являются сверхпроводниками [25].

По уравнению (1.35) для констант атомизации газообразных молекул получим:

$\lg K'_{RuC} = -(33\,663 \pm 870)/T + 6{,}270 \pm 0{,}038$;

$\lg K'_{RhC} = -(31\,040 \pm 650)/T + 6{,}158 \pm 0{,}028$;

$\lg K'_{PdC} = -28\,418/T + 6{,}045$.

В табл. 11.1 приведено сопоставление давлений насыщенного пара Ru, C, C_n и RuC.

По данным табл. 11.1 получим:

$\lg p_{RuC} = -36\,020/T + 9{,}116$ (2215—4000 K);

$\lg \Sigma p = -36\,373/T + 9{,}493$ (2215—4000 K).

Температура кипения системы Ru—C 3830 K ниже температуры сублимации графита в связи с тем, что при высоких температурах в газовую фазу переходит главным образом RuC. В табл. 11.2 приведено сопоставление давлений пара родия, углерода и RhC.

Для пара RhC по данным табл. 11.2 получим:

$\lg p_{RhC} = -33\,217/T + 8{,}699$ (1967—3900 K);

$\lg \Sigma p = -29\,324/T + 7{,}965$ (1967—3900 K).

Из этих данных следует, что температура кипения системы составит 3680 K, т. е. существенно ниже температур кипения родия и углерода, и потери родия в газовую фазу в виде молекул RhC больше, чем атомарного родия. В табл. 11.3 приведены аналогичные данные для палладия.

Для суммарного давления газовой фазы получим: $\lg \Sigma p = -18\,280/T + 5{,}71$. Температура кипения системы равна 3200 K и лишь немного ниже температуры кипения палладия 3237 K.

* В работе [27] для палладия при пересчетах допущена ошибка.

ТАБЛИЦА 11.1

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Ru—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2215	2523	3000	4000
$-\lg p^\circ_{Ru}$	26,18	9,05	7,39	5,50	3,48	0,81
$-\lg p^\circ_C$	29,293	10,526	8,714	6,657	4,305	1,225
$-\lg K'_{RuC}$	27,393	10,562	8,928	7,072	4,951	2,146
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	8,244	5,989	3,411	—0,028
$-\lg p_{RuC}$	28,08	9,014	7,146	5,085	2,834	—0,111
$-\lg \Sigma p$	26,174	8,717	6,928	4,906	2,660	—0,400
Объемный состав, %:						
Ru	98,69	46,46	34,56	25,48	15,16	6,16
RuC	1,24	50,47	60,60	66,25	67,08	51,39
ΣC_x	0,07	3,07	4,84	8,27	17,76	42,45
C	0,07	1,55	1,64	1,78	2,27	2,37

ТАБЛИЦА 11.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Rh—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1967	2236	2500	3000	3900
$-\lg p^\circ_{Rh}$	21,081	6,969	5,220	3,960	2,178	0,160
$-\lg p^\circ_C$	29,293	10,841	8,556	6,789	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	29,292	10,265	7,736	5,770	2,980	—0,243
$-\lg K'_{RhC}$	24,882	9,622	7,724	6,258	4,189	1,801
$-\lg p_{RhC}$	25,492	8,188	6,052	4,491	2,294	—0,182
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	10,550	8,070	6,162	3,411	0,235
$-\lg \Sigma p$	21,081	6,943	5,160	3,846	1,917	—0,446
Объемный состав, %:						
Rh	100,0	94,28	87,06	76,88	54,82	24,76
RhC	0,00	5,69	12,82	22,64	41,97	54,41
C	—	0,01	0,04	0,11	0,32	1,25
ΣC_x	—	0,03	0,12	0,48	3,21	20,83

5. СИСТЕМЫ Os—C, Ir—C, Pt—C

Системы Os—C, Ir—C, Pt—C имеют диаграммы состояния эвтектического типа. По данным [5], в осмии при температуре кипения растворяется 3,9—4% C; в иридии — 2,8% и в платине 1,2—1,45% C. Карбид для системы Pt—C не получен и при давлении 65 кбар. Эвтектические температуры в указанных системах соответственно составляют 3005, 2383 и 1978 К для осмия, иридия и платины [27].

ТАБЛИЦА 11.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Pd—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1500	1777*	1825**	2500	3000
$-\lg p^\circ_{Pd}$	13,021	6,586	4,579	4,293	1,636	0,439
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	12,882	12,386	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	16,725	12,622	12,058	6,162	3,411
$-\lg K'_{PdC}$	22,373	12,900	9,947	9,527	5,322	3,428
$-\lg p_{PdC}$	19,941	10,458	7,514	7,092	3,102	1,316
$-\lg \Sigma p$	13,021	6,586	4,578	4,292	1,621	0,384
Объемный состав, %:						
Pd	100,00	99,99	99,88	99,84	96,70	88,20
PdC	—	0,01	0,12	0,16	3,30	11,71
ΣC_x	—	—	—	—	0,003	0,09
C	—	—	—	—	—	0,01

* Эвтектическая температура.
** Температура плавления.

В системах Ir—C и Pt—C установлены газообразные соединения IrC и PtC с энергиями атомизации 619±17 и 607±13 кДж/моль. Для системы Os—C можно предполагать образование аналогичного соединения $OsC_г$ с энергией атомизации по экстраполяции 632 кДж/моль. По уравнению (1.35) для констант атомизации указанных газов получим: $\lg K'_{OsC} = -33\,663/T + 6{,}270$; $\lg K'_{IrC} = -33\,007/T + 6{,}242$; $\lg K'_{PtC} = -32\,351/T + 6{,}214$.

В табл. 11.4 приведены результаты расчета газовой фазы над системой Os—C. Суммарное давление молекул углерода включает и одноатомные частицы углерода. В системе Os—C во всем интервале температур основными компонентами являются углеродсодержащие газы, и, вероятно, поэтому имеются существенные трудности для индикации осмийсодержащих газов, в частности молекул OsC.

Результаты расчета газовой фазы иад системой Ir—C приведены в табл. 11.5.

Как следует из табл. 11.5, $Ir_г$ и $IrC_г$ над твердой фазой являютсн основными компонентами. Для суммарного давления и давления IrC над снстемой получим:

$$\lg \Sigma p = -36\,284/T + 9{,}431 \quad (2383\text{—}4000\ \text{K});$$

$$\lg p_{IrC} = -42\,502/T + 10{,}226 \quad (2383\text{—}4000\ \text{K}).$$

Температура кнпеиия системы Ir—C составляет 3850 К. Концентрация молекул IrC больше концентрации атомов иридия при $T > 2300$ К. Газовая фаза над системой Pt—C приведеиа в табл. 11.6. Концентрация молекул PtC в газовой фазе превышает концентрацию атомов платины при температурах >2600 К.

Для суммарного давления газовой фазы и PtC получим:

T, К	1000—2045	2045—3900
$\lg \Sigma p$	$-29\,493/T + 7{,}822$	$-30\,389/T + 8{,}260$
$\lg p_{PtC}$	$-34\,444/T + 9{,}617$	$-32\,267/T + 8{,}553$

ТАБЛИЦА 11.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Os—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2500	3005*	3300**	3900
$-\lg p^{\circ}_{Os}$	32,327	12,371	8,310	5,584	4,380	2,573
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	10,526	6,789	4,284	3,180	1,459
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	6,162	3,387	2,158	0,235
$-\lg K_{OsC}$	27,393	10,562	7,195	4,932	3,931	2,362
$-\lg p_{OsC}$	34,627	12,335	7,904	4,936	3,629	1,670
$-\lg \Sigma p$	29,293	10,224	6,151	3,372	2,141	0,217
Объемный состав, %:						
Os	0,04	0,71	0,69	0,61	0,58	0,44
OsC	—	0,77	1,77	2,73	3,25	3,53
ΣC_x	99,96	98,52	97,54	96,96	96,17	96,03
C	99,96	49,83	23,03	12,25	9,14	5,73

* Эвтектическая температура.
** Температура плавления.

ТАБЛИЦА 11.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Ir—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2110	2383*	2716**	3000	4000
$-\lg p^{\circ}_{Ir}$	26,477	8,304	6,586	4,937	3,830	1,184
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	9,553	7,526	5,605	4,305	1,225
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C_x}$	29,293	9,163	6,969	4,836	3,411	—0,028
$-\lg K'_{IrC}$	26,275	9,401	7,609	5,911	4,760	2,010
$-\lg p_{IrC}$	29,005	8,450	6,490	4,631	3,375	0,399
$-\lg \Sigma p$	26,475	8,036	6,161	4,305	3,019	—0,185
Объемный состав, %:						
Ir	99,55	53,97	37,57	23,34	15,44	4,28
IrC	0,30	38,56	46,87	47,21	44,03	26,06
ΣC_x	0,15	7,47	15,56	29,45	40,53	69,66
C	0,15	3,04	4,31	5,01	5,17	3,89

* Эвтектическая температура.
** Температура плавления.

Температура кипения системы 3680 К, а давление PtC при 3770 К достигает 1 атм.

Парциальные давления газообразных молекул *Me*C и их относительные концентрации в газовой фазе при температурах плавления платиноидов приведены ниже.

ТАБЛИЦА 11.6

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Pt—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2045*	2500	3000	3900
$-\lg p^{\circ}_{Pt}$	21,671	7,034	6,717	4,278	2,451	0,343
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	10,526	10,115	6,789	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	9,779	6,162	3,411	0,235
$-\lg K'_{PtC}$	26,137	9,962	9,606	6,726	4,570	2,081
$-\lg p_{PtC}$	24,827	7,598	7,226	4,341	2,192	—0,279
$-\lg \Sigma p$	21,671	6,929	6,600	4,004	1,985	—0,468
Объемный состав, %:						
Pt	99,93	78,52	76,30	53,24	34,19	15,45
PtC	0,07	21,43	23,63	46,06	62,06	64,73
ΣC_x	—	0,05	0,07	0,70	3,75	19,82
C	—	0,02	0,03	0,16	0,48	1,18

* Температура плавления.

Элементы	Os	Ir	Pt	Ru	Rh	Pd
$T_{пл}$, К	3300	2716	2045	2523	2236	1825
$-\lg_{MeC}$	3,629	4,631	7,226	5,085	6,052	7,092
$\{MeC\}$, %	3,25	47,2	23,6	66,3	12,8	0,16

Наблюдается закономерное уменьшение парциальных давлений *Me*C при температурах плавления как в группе Os—Pt, так и в группе Ru—Pd. Для относительного содержания молекул *Me*C в газовой фазе эта закономерность нарушается только для осмия в связи с тем, что при 3300 К основными компонентами газовой фазы являются молекулы углерода, концентрация которых составляет 96%.

Глава 12
СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I—IIB С УГЛЕРОДОМ

Медь, серебро, золото, цинк, кадмий и ртуть не образуют устойчивых карбидов. Однако химическим способом можно приготовить карбиды Cu_2C_2 и CuC_2 для меди, Ag_2C_2 для серебра ($\Delta H^{\circ}_{f,298}$=350 кДж/моль [25]) и Au_2C_2 для золота [7].

1. РАСТВОРЫ УГЛЕРОДА В МЕДИ, СЕРЕБРЕ И ЗОЛОТЕ

Растворимость углерода, по данным [27], в твердой меди:

$\lg [C] = -2510/T + 0{,}38$ (973—1356 К); $\Delta G^{\circ}_T = 48\,060 + 31{,}07T$, (12.1)

в жидкой меди:

$\lg [C] = -12\,500/T + 4{,}53$ (1723—2073 K); $\Delta G^\circ_T = 239\,320 - 48{,}45T$, (12.2)

где [C] — атомное содержание углерода, %.

По данным [5], атомные концентрации углерода при 1373, 1573, 1773 и 1973 K составлнют соответственно: 0,0005; 0,0008; 0,0027 и 0,016%. Учитывая эти данные, для жидкой меди следует откорректировать уравнение (12.2) для растворов углерода:

$\lg [C] = -7270/T + 1{,}636$ (1358—2836 K); $\Delta G^\circ_T = 139\,200 - 31{,}3T$. (12.3)

Из уравнения (12.3) получим [C]=0,0002% (ат.) при температуре плавления меди и 0,12% (ат.) углерода при температуре кипения меди. В то время как растворимость углерода в твердой меди при температуре плавления по уравнению (12.1) равна 0,034% (ат.), не исключено, что данные о растворимости углерода в твердой меди существенно завышены. Для растворов углерода в твердом серебре в работе [27] приведены уравнения:

$\lg [C] = -3317/T + 1{,}25$ (1053—1234 K); $\Delta G^\circ_T = 63\,470 + 14{,}23T$. (12.4)

Для растворов в жидком серебре в работе [5] приведены атомные концентрацни углерода, %: 0,011; 0,023 и 0,020 при 1933, 2008 и 2213 K соответственно.

Эти данные можно описать уравнением:

$\lg [C] = -4700/T + 0{,}58$ (1234—2436 K); $\Delta G^\circ_T = 90\,000 - 11{,}2T$, (12.5)

где [C] — атомное содержание углерода, %.

При температуре плавления серебра по уравнению (12.4) получим 0,036% (ат.) C, по уравнению (12.5) для температур плавления и кипения соответственно получим 0,0006 и 0,04% (ат.). Для твердого серебра растворимость, по-видимому, завышена, а для жидкого — требует уточнения.

Для растворов углерода в твердом золоте, по данным [27], получено:

$\lg [C] = -4407/T + 2{,}22$ (1083—1338 K); $\Delta G^\circ_T = 84\,380 - 4{,}2T$. (12.6)

При температуре плавления раствор углерода в золоте по уравнению (12.6) составит 0,085% (ат.). Для жидкого золота в работе [5] указано, что при температуре кипения растворяется некоторое количество углерода [$\leqslant$0,3% (мас)], которое выделяется в виде графита при кристаллизации. Таким образом, как следует из изложенного, растворимость углерода в металлах группы IB — мала, а абсолютные значения требуют уточнения.

2. СИСТЕМЫ Zn—C, Cd—C, Hg—C

В системах Zn—C и Hg—C химическим синтезом получают карбиды ZnC_2 и HgC_2 [7, 27]. Для кадмия карбиды не получены и химическим синтезом. При температурах кипения цинка (1180 K) и кадмия (1040 K) растворимость углерода мала и экспериментальные данные отсутствуют. Газообразные соединения этих элементов не обнаружены.

Глава 13

СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С УГЛЕРОДОМ

Класс углеводородных соединений включает многочисленные соединения групп: C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}, C_nH_n и др.; число атомов n в молекулах углеводородов может быть очень большим. Ниже рассмотрены лишь угле-

ТАБЛИЦА 13.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ [28]

Константы	Температура, K						
	298	500	800	1000	1500	2000	3000
$-\lg K'_{H_2}$	71,2309	40,3209	23,0815	17,2933	9,5136	5,5820	1,6076
$-\lg p^\circ_C$	117,6033	66,8570	38,6893	29,2932	16,7723	10,5259	4,3047
$-\lg K'_{CH}$	54,4104	30,4807	17,1100	12,6150	6,5726	3,5246	0,4586
$-\lg K'_{CH_2}$	123,4897	69,4136	39,2105	29,0657	15,4380	8,5671	1,6436
$-\lg K'_{CH_3}$	198,4142	111,5681	63,1014	46,8394	25,0297	14,0551	3,0230
$-\lg K'_{CH_4}$	268,9232	150,9015	84,9861	62,8662	33,2196	18,3322	3,4356
$-\lg K'_{C_2H}$	184,1242	105,0117	61,0187	46,3065	26,6432	16,7982	6,9601
$-\lg K'_{C_2H_2}$	269,6682	153,3325	88,6205	66,9770	38,0412	23,5389	9,0241
$-\lg K'_{C_2H_3}$	297,8259	168,2323	95,9735	71,7615	39,3443	23,0703	6,753
$-\lg K'_{C_2H_4}$	365,6982	205,9096	116,8088	86,9551	46,9926	26,9400	6,8508
$-\lg K'_{C_2H_5}$	389,9654	218,5486	122,8568	90,7630	47,7691	26,1783	4,5328
$-\lg K'_{C_2H_6}$	454,5197	254,0693	142,1991	104,6894	54,4532	29,235	3,9709

водороды с числом атомов углерода в молекулах $\leqslant 2$, т. е. газы CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5 и C_2H_6; для которых в работе [28] приведены константы атомизации в широком интервале температур. Некоторые константы атомизации углеводородов приведены в табл. 13.1.

Наиболее стабильным углеводородом, как показывает анализ, является метан CH_4. В табл. 13.2 приведены результаты расчетов состава газовой фазы при суммарном давлении 1 атм в условиях равновесия с углеродом по следующему уравнению:

$$p_H + p_{H_2} + p_{CH_4} + p_{C_2H_6} + p_{C_2H_2} = 1,$$

$$p_H + \left(\frac{1}{K'_{H_2}} + \frac{p_C^{\circ 2}}{K'_{C_2H_2}} \right) p_H^2 + \frac{p_C^{\circ}}{K'_{CH_4}} p_H^4 + \frac{p_C^{\circ 2}}{K'_{C_2H_6}} p_H^6 = 1. \quad (13.1)$$

ТАБЛИЦА 13.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ $C—C_nH_m$ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ CH_4 (α — СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ)

Параметры	Температура, К						
	298	500	1000	2000	298	1000	2000
	$\Sigma p = 1$ атм				$\Sigma p =$ 1728 атм	$\Sigma p = 5{,}94 \times 10^4$ атм	$\Sigma p = 1{,}63 \times 10^5$ атм
$-\lg p_C^{\circ}$	117,6033	66,857	29,293	10,526	117,6033	29,293	10,526
$-\lg p_H$	37,830	21,0133	8,452	2,792	36,0206	7,2027	0,673
$-\lg p_{H_2}$	4,429	1,706	0,388	0,002	2,8102	—2,888	—4,236
$-\lg p_{CH}$	100,993	57,390	25,511	9,793	100,214	23,881	7,674
$-\lg p_{CH_2}$	69,773	39,470	17,893	7,543	68,155	14,633	3,305
$-\lg p_{CH_3}$	32,679	18,329	7,810	4,847	30,251	4,062	—1,510
$-\lg p_{CH_4}$	0,000	0,009	0,235	3,342	—3,2375	—4,7623	—5,114
$-\lg p_{C_2H}$	88,812	49,716	20,732	7,046	88,103	19,483	4,927
$-\lg p_{C_2H_2}$	41,198	22,408	8,449	3,097	39,580	6,015	—1,141
$-\lg p_{C_2H_3}$	50,870	28,522	12,181	6,355	48,443	8,433	0,000
$-\lg p_{C_2H_4}$	20,828	11,858	5,439	5,580	17,591	0,442	—3,196
$-\lg p_{C_2H_5}$	34,391	20,232	10,083	8,834	30,344	3,837	—1,761
$-\lg p_{C_2H_6}$	7,666	5,725	4,609	8,569	2,8105	—2,888	-4,145
Объемный состав, %:							
H	—	—	—	0,16	—	—	—
H_2	0,004	2,00	41,28	99,71	$9 \cdot 10^{-5}$	1,30	10,57
CH_3	—	—	—	—	—	—	0,02
CH_4	100,0	98,00	58,72	0,05	100,00	97,40	79,83
C_2H_2	—	—	—	0,08	—	—	0,01
C_2H_4	—	—	—	—	—	—	0,96
C_2H_5	—	—	—	—	—	—	0,04
C_2H_6	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,002	—	$9 \cdot 10^{-5}$	1,30	8,57
$-\lg \alpha$	4,730	2,007	0,583	0,00043	5,747	1,585	0,713

Другими компонентами газовой фазы, как видно из табл. 13.2, можно пренебречь, так как их концентрация в газовой фазе $<0{,}01\%$. Как следует из табл. 13.2, основными реакциями диссоциации CH_4 являются: 1) $CH_4 = C_{гр} + 2H_2$; 2) $2CH_4 = C_2H_6 + H_2$.

При этом реакция 1 получает существенно большее развитие, чем реакция 2. Как следует из табл. 13.2, в газовой фазе при $\Sigma p = 1$ атм даже при 298 К обеспечивается давление насыщенного пара углерода, поскольку $\{\Sigma p_H / \Sigma p_C\}$ существенно больше 4 (отношения этих компонентов в метане). Следовательно, избыточный углерод способен выделяться в конденсированном состоянии в виде графита. Однако при низких температурах этот процесс заторможен и, по-видимому, не получает существенного развития. Повышение суммарного давления газовой фазы тормозит реакцию 1 и не должно влиять на равновесие реакции 2. По этой причине при высоких давлениях газовой фазы может наступить момент, при котором выделение углерода в виде графита может оказаться термодинамически невозможным. Этот момент наступает тогда, когда весь водород будет продуктом реакции 2, т. е. в газовой фазе будет выполняться равенство $p_{H_2} = p_{C_2H_6}$.

Выражая p_{H_2} и $p_{C_2H_6}$ через константы получим:

$$p_{CH_4} = K'_{C_2H_2} / K'_{H_2} K'_{CH_4} p_C^{\circ}. \quad (13.2)$$

Уравнение (13.2) использовано до 1000 К. Результаты расчета состава газовой фазы с применением уравнения (13.2) для 298 и 1000 К приведены в табл. 13.2. Как видно из этих данных, критические давления, выше которых при диссоциации CH_4 не имеет места выделение фазы графита при 298 и 1000 К, составляют 1,7 и 59 кбар. Для суммарного давления газовой фазы в интервале 298—1000 К получим:

$$\lg \Sigma p = -653/T + 5{,}426. \quad (13.3)$$

При 2000 К в продуктах диссоциации CH_4 следует ожидать не только C_2H_6, H_2, а также C_2H_2 и C_2H_4, возможно CH_3 и C_2H_5. Балансовое уравнение имеет вид:

$$p_{H_2} = 3p_{C_2H_2} + 2p_{C_2H_4} + p_{C_2H_6} + 1{,}5p_{C_2H_5} + 0{,}5p_{CH_3}.$$

Выражая $p_H = (p_{C_2H_2} K'_{C_2H_2})^{1/2} / p_C^{\circ}$ и $p_{H_2} = K'_{C_2H_2} p_{H_2C_2} / K'_{H_2} p_C^{\circ 2}$, а также $p_{C_2H_4}$, $p_{C_2H_6}$, $p_{C_2H_5}$ и p_{CH_3} через константы и $p_{C_2H_2}$ получим уравнение относительно $p_{C_2H_2}$, решая которое для 2000 К получили результаты, приведенные в табл. 13.2. Как видно из табл. 13.2, критическое суммарное давление для CH_4 при 2000 К составляет 163 кбар.

Из табл. 13.2 следует, что конгруэнтно диссоциирует только CH_4 при суммарных давлениях в несколько кбар. Остальные углеводороды, приведенные в табл. 13.1, разлагаются с выделением графита.

В справочниках чаще приводят константы равновесия и энергии Гиббса образования химических соединений из компонентов в стандартных состояниях.

Для углеводородов, например CH_4, это реакция

$$C_{гр} + 2H_2 = CH_{4(г)}; \; K_{CH_4} = p_{CH_4} / p_{H_2}^2.$$

Переход к константам атомизации включает $C_г = C_{гр}$, $K_C = 1/p_C^{\circ}$; $4H = 2H_2$; $K_{4H} = p_{H_2}^2 / p_H^4 = 1/K'^2_{H_2}$.

Суммируя, получим $C_г + 4H = CH_{4(г)}$; $K_\Sigma = p_{CH_4} / p_C^{\circ} p_H^4 = K_{CH_4} / p_C^{\circ} K'^2_{H_2} = 1/K'_{CH_4}$, или для констант образования углеводородов из компонентов в стандартных состояниях по данным о константах атомизации получим:

$$K_{C_nH_m} = p_C^{\circ n} K'^{m/2}_{H_2} / K'_{C_nH_m}, \quad (13.4)$$

где $K'_{C_nH_m}$ — константа атомизации; $K_{C_nH_m}$ — константа образования хими-

ческого соединения C_nH_m из компонентов в стандартных состояниях. Для энергии Гиббса (Дж/моль) имеем:

$$\Delta G^\circ_T = -19{,}146 T \lg K_{C_nH_m}. \qquad (13.5)$$

В табл. 13.3 приведены энергии Гиббса образования углеводородов, рассчитанные по константам атомизации компонентов в стандартных состояниях с использованием уравнений (13.4) и (13.5) по данным [28], и сопоставлены с соответствующими $\Delta G^\circ_{T,f}$ по данным [19].

Как видно из табл. 13.3, энергии Гиббса углеводородов, рассчитанные по константам атомизации, удовлетворительно согласуются с данными [19].

Из приведенных энергий Гиббса образования углеводородов из компонентов в стандартных состояниях, рассмотренных выше, следует, что из числа предельных углеводородов только метан и этан имеют отрицательные значения энергии Гиббса в реальных интервалах температуры (метан до 805 K, а этан до 456 K). Однако это не означает, что другие углеводороды при положительных ΔG°_T образования вообще не образуются, как это иногда ошибочно полагают.

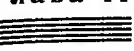
ТАБЛИЦА 13.3

СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, Дж/моль ($\Delta G^\circ_T = \Delta H + \Delta\Phi^* T$)

Углеводороды	ΔH	$\Delta\Phi^*$	ΔH	$\Delta\Phi^*$	ΔH	$\Delta\Phi^*$	Библиографический источник
	T=298÷1000 K		*T*=1000÷2000 K		*T*=2000÷3000 K		
CH	600800	—115,94	594480	—109,76	590740	—107,89	[28]
	594460	—112,90	591840	—114,11	609650	—119,18	[19]
CH_2	390020	—54,56	381540	—46,39	375770	—43,51	[28]
	383820	—39,96	379810	—35,96	378060	—35,08	[19]
CH_3	143480	17,24	135940	24,77	132190	26,65	[28]
	142080	17,67	135400	24,35	132220	25,94	[19]
CH_4	—80290	99,70	—89760	109,17	—83470	106,02	[28]
	—80620	99,98	—91790	111,22	—91670	111,09	[19]
	—	—	—94040*	111,92*	—	—	[26]
C_2H	534940	136,59	531570	—130,91	527990	—129,12	[28]
C_2H_2	226650	—56,20	224315	—53,86	212750	—48,08	[28]
C_2H_3	255885	—11,50	245470	—1,07	239710	1,81	[28]
C_2H_4	46790	72,24	36030	83,00	34690	83,66	[28]
C_2H_5	99730	111,96	85320	126,37	84190	126,93	[28]
C_2H_6	—92670	203,27	—106643	217,25	—103220	215,55	[28]

* Для интервала температур 773—2273 K.

Глава 14



СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IIIB С УГЛЕРОДОМ

1. СИСТЕМА B—C

Диаграмма состояния системы B—C приведена на рис. 14.1 [6]. Бор образует карбиды: B_4C, $B_{4,222}C$, $B_{4,233}C$ и $B_{13}C_2$ в конденсированном состоянии и BC, BC_2 и B_2C в газообразном состоянии. Существование карбидов $B_{4,222}C$, $B_{4,233}C$ и $B_{13}C_2$ не подтверждается [7, 27].

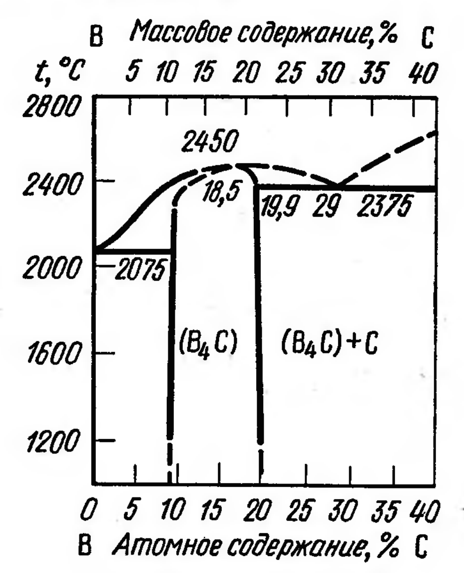


Рис. 14.1. Диаграмма состояния B—C

Изменение энергии Гиббса и константа активностей компонентов при образовании карбида бора B_4C из компонентов в стандартных состояниях:

ΔG°_T, Дж/моль	$\lg K_{B_4C} = \lg a^4_B a_C$	
$-62\,036+2{,}30T$	$-3240/T+0{,}120$ (298—1000 K)	
$-67\,496+7{,}78T$	$-3525/T+0{,}406$ (1000—2348 K)	(14.1)
$-261\,984+90{,}57T$	$-13\,680/T+4{,}730$ (2348—2743 K)	
$-35\,187+7{,}91T$	$-1838/T+0{,}413$ (2743—3500 K)	

Эти величины рассчитаны с учетом данных [19, 28]. Термодинамические константы насыщенных паров бора, углерода и газообразных соединений бора с углеродом приведены в табл. 14.1.

Энергии Гиббса в интервале 298—2700 K рассчитаны по данным [28] с учетом плавления бора при 2348 K. Температура плавления карбида B_4C принята по данным [19] равной 2743 K и с учетом значений ΔG°_T (B_4C) по данным [19] при температурах >2743 K получено уравнение для жидкого карбида бора. Константы диссоциации газообразных соединений бора с

ТАБЛИЦА 14.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ B—C И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ B_4C—C

Параметры	Температура, К							
	298,15	1000	1500	2000	2348	2700	2743	4000
Система B—C								
$-\lg p^4_B \cdot p_C$	493,549	119,307	66,335	39,956	28,299	19,625	18,720	2,4166
$-\lg p^0_C$	117,603	29,293	16,782	10,526	7,759	5,684	5,467	1,2247
$-\lg p^0_B$	91,300	21,724	11,900	7,017	4,861	3,401	3,249	0,2864
$-\lg p^0_C \cdot p^{04}_B$	482,803	116,190	64,370	38,596	27,203	19,288	18,463	2,3703
$-\lg a_C \cdot a^4_B$	10,7455	3,118	1,965	1,3604	1,096	0,336	0,257	0,0463
$-\lg a_B (a_C = 1)$	2,6864	0,7794	0,4913	0,3401	0,274	0,0841	0,0642	0,0116
$-\Delta G^0_{T,B_4C}$	61339	59690	56439	52092	49270	17390	13490	3537
$-\lg K'_{B_2}$	46,007	9,723	4,566	1,990	0,848	—0,006	—0,094	—1,840
$-\lg K'_{C_2}$	99,457	25,297	14,731	9,429	7,066	5,294	5,108	1,442
$-\lg K'_{C_3}$	217,161	55,606	32,566	21,005	15,849	11,979	11,574	3,556
$-\lg K'_{BC}$	74,356	18,301	10,292	6,270	4,478	3,135	2,994	0,2334
$-\lg K'_{BC_2}$	199,425	50,582	29,412	18,812	14,096	10,560	10,191	2,8902
$-\lg K'_{B_2C}$	174,499	42,928	24,217	14,851	10,734	7,560	7,233	0,7842
Равновесие B_4C—C								
$-\lg p^0_{C_2}$	135,749	33,289	18,833	11,623	8,452	6,073	5,826	—
$-\lg p^0_{C_3}$	135,648	32,273	17,780	10,573	7,428	5,072	4,827	—
$-\lg p_B$	93,986	22,503	12,391	7,357	5,135	3,485	3,313	—
$-\lg p_{B_2}$	141,965	35,283	20,217	12,724	9,422	6,976	6,720	—
$-\lg p_{BC}$	137,233	33,495	18,881	11,613	8,416	6,034	5,786	—
$-\lg p_{BC_2}$	129,767	30,507	16,543	9,597	6,557	4,292	4,056	—

Продолжение табл. 14.1

Параметры	Температура, К							
	298,15	1000	1500	2000	2348	2700	2743	4000
$-\lg p_{B_2C}$	131,076	31,371	17,347	10,389	7,295	5,094	4,860	—
$-\lg \Sigma p$	93,986	22,503	12,391	7,354	5,112	3,399	3,215	—
Объемный состав, %:								
B	100,00	100,00	99,99	99,20	94,94	82,07	79,77	—
BC_2	—	—	0,007	0,57	3,59	12,80	14,42	—
B_2C	—	—	—	0,09	0,66	2,02	2,26	—
B_2	—	—	—	—	0,005	0,03	0,03	—
BC	—	—	—	0,005	0,05	0,23	0,27	—
C	—	—	0,004	0,07	0,23	0,52	0,56	—
C_2	—	—	—	0,005	0,045	0,21	0,24	—
C_3	—	—	—	0,06	0,48	2,12	2,44	—
{B/C}	—	—	5020	66,73	10,34	2,821	2,493	—

углеродом и насыщенные давления пара углерода в табл. 14.1 приведены по данным [28].

Кроме того, в табл. 14.1 приведены результаты расчетов параметров и состава газовой фазы над системой B_4C—C. Как следует из табл. 14.1, отношение $\{B/C\}$ в газовой фазе при $T<2348$ К существенно больше, чем в карбиде бора, что свидетельствует о конденсатном характере диссоциации карбида бора при этих температурах. Однако при 2700 К это отношение $\{B/C\}<[B/C]=4$. Отсюда следует, что в интервале 2348—2700 К диссоциация B_4C приобретает конгруэнтный характер. По данным таблицы для $\{B/C\}$ в интервале 2348—2700 К получим:

$$\lg\{B/C\} = 10\,160/T - 3{,}313. \qquad (14.2)$$

Из уравнения (14.2) $\{B/C\}=4$ при $T=2595$ К. Следовательно, при $T>2595$ диссоциация карбида бора приобретает конгруэнтный характер. По диаграмме состояния системы B—C [6] (рис. 14.1) карбид B_4C имеет широкую область гомогенности [от 10 до 20% (ат.) C]. Однако из приведенных выше расчетов следует, что при температурах до 2600 К наиболее стабильным является карбид B_4C стехиометрического состава $[B/C]=4$.

Как показывают результаты расчета равновесия B_4C—C, приведенные в табл. 14.1, при температурах >2600 К можно ожидать некоторого смещения состава B_4C в сторону обогащения бором в области гомогенности. Вероятность этого явления показывает и диаграмма состояния системы B—C. Максимальная температура плавления карбида B_4C соответствует 18,5% (ат.) C, а не 20% (ат.) C.

Газовая фаза при $T<2000$ К состоит из атомов бора:

$$\lg\Sigma p = \lg p_B = -30\,544/T + 7{,}823. \qquad (14.3)$$

В интервале 2000—2348 в газовой фазе наряду с бором появляются BC_2, B_2C, C_3 и C:

$$\lg\Sigma p = -30\,254/T + 7{,}773. \qquad (14.4)$$

В интервале 2348—2743 К

$$\lg\Sigma p = -30\,931/T + 8{,}061. \qquad (14.5)$$

Согласно уравнению (14.2), при температуре 2600 К, соответствующей минимальной температуре конгруэнтного перехода B_4C в газовую фазу, суммарное давление по уравнению (14.5) равно $\lg\Sigma p=-3{,}836$.

Балансовое уравнение для конгруэнтного испарения B_4C имеет вид:

$$p_B + 2p_{B_2} = 4p_C + 8p_{C_2} + 12p_{C_3} + 7p_{BC_2} + 3p_{BC} + 2p_{B_2C}. \qquad (14.6)$$

Выразив $p_C = K/p_B^4$ ($K = p_B^4 p_C$ по табл. 14.1), получим:

$$p_{C_2} = K^2/K'_{C_2}p_B^8;\quad p_{C_3} = K^3/K'_{C_3}p_B^2;\quad p_{BC_2} = K^2/K'_{BC_2}p_B^7;\quad p_{BC} = K/K'_{BC}p_B^3;\quad p_{B_2C} = K/K'_{B_2C}p_B^2;\quad p_{B_2} = p_B^2/K'_{B_2}.$$

Тогда

$$p_B + 2p_B^2/K'_{B_2} = 12K^3/K'_{C_3}p_B^2 + 8K^2/K'_{C_2}p_B^8 + 7K^2/K'_{BC_2}p_B^7 + 4K/p_B^4 + 3K/K'_{BC}p_B^3 + 2K/K'_{B_2C}p_B^2, \qquad (14.7)$$

или если учитывать только основные компоненты газовой фазы: B, BC_2, B_2C и C_3, получим

$$p_B \approx 12K^3/K'_{C_3}p_B^{12} + 7K^2/K'_{BC_2}p_B^7 + 2K/K'_{B_2C}p_B^2;$$

$$p_B^{13} \approx 12K^3/K_{C_3} + (7K^2/K'_{BC_2})p_B^6 + (2K/K'_{B_2C}\,p_B^{10}. \qquad (14.8)$$

Для 2743 К уравнение (14.7) имеет вид:

$$p_B^{13} + 10^{0{,}207}\cdot p_B^{14} = 10^{-43{,}507} + 10^{-26{,}404}\cdot p_B^5 + 10^{-11{,}186}\cdot p_B^{10} + 10^{-31{,}429}\cdot p_B^4 + 10^{-18{,}118}\cdot p_B^8 + 10^{-15{,}249}\cdot p_B^9.$$

Решая это уравнение, получим:

Компоненты	B	B_2	C	C_2	C_3	BC
$-\lg p_i$	3,285	6,664	5,580	6,052	5,166	6,571
i, %	86,82	0,03	0,44	0,15	1,14	0,05

Компоненты	BC_2	B_2C	Σ	$\{B/C\}$
$-\lg p_i$	4,254	4,913	3,2236	—
i, %	9,32	2,04	100,0	4,00

По диаграмме состояния системы B—C карбид B_4C при температурах, близких к температуре плавления этого карбида, имеет область гомогенности в области отношений $y=[C/B]$ от 0,111 до 0,248 [6]. Учитывая, что активность углерода в области гомогенности карбида бора изменяется от 0,55 до 1 для 2743 К, получим уравнение:

$$\lg a_C = 5{,}524y^2 - 0{,}321. \qquad (14.9)$$

По данным приведенного расчета состава газовой фазы над B_4C при 2743 К при конгруэнтном испарении $\lg a_C=-0{,}113$. Отсюда по уравнению (14.9) $y=0{,}194$, что соответствует содержанию углерода в карбиде в области гомогенности 16,3% (ат.).

При высоких температурах расплавы системы B—C можно рассматривать как идеальные растворы, т. е. можно использовать балансовое уравнение

$$\{B/C\} = \Sigma p_B/\Sigma p_C = x_B/(1-x_B); \qquad (14.10)$$

$$(1-x_B)\Sigma p_B = x_B\Sigma p_C.$$

В развернутом виде уравнение (14.10) получим:

$$p_B + 2p_{B_2} + p_{BC} + p_{BC_2} + 2p_{B_2C} = x_B(p_B + 2p_{B_2} + 2p_{BC} + 3p_{BC_2} + 3p_{B_2C} + p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3}). \qquad (14.11)$$

Уравнение (14.11) с учетом констант молекул и идеальности раствора решается методом итераций.

Например, при 4000 К, решая уравнение (14.11), получим, что азеотропный расплав в системе B—C имеет состав 14% (ат.) C. Газовая фаза при этом имеет следующий состав:

Компоненты	B	B_2	C	C_2	C_3	BC	BC_2	B_2C	Σ
$-\lg p_i$	0,352	2,544	2,079	2,615	2,680	2,197	1,619	1,998	0,301
i, % (объемн.)	88,87	0,57	1,67	0,39	0,42	1,27	4,81	2,00	100,00

Для суммарного давления газовой фазы при конгруэнтном испарении расплава B—C получим:

$$\lg\Sigma p_{[B-C]} = -25\,513/T + 6{,}077. \qquad (14.12)$$

Температура кипения расплава по уравнению (14.12) 4200 К, т. е. на 14 К выше $T_{кип}$ бора. Однако, по данным [39], $T_{кип}$ бора равна 4275 К. Отсюда температура кипения азеотропного состава расплава [B—C] должна быть 4200—4300 К.

2. СИСТЕМА Al—C

Диаграмма состояния системы Al—C приведена на рис. 14.2. В системе Al—C образуется карбид Al_4C_3 и газообразные соединения AlC, AlC_2 и Al_2C_2. Растворимость углерода в алюминии, по данным [27], % (ат.):

$$\lg [C] = -18\,000/T + 8{,}9 \ (1283\text{—}2273 \text{ K}). \qquad (14.13)$$

Изменение энергии Гнббса прн образовании карбида Al_4C_3 из компонентов в стандартных состояннях, по данным [27], составляет:

$$\Delta G^\circ_T = -215\,894 + 41{,}42T; \ \lg K = -11\,276/T + 2{,}163 \ (298\text{—}933 \text{ K});$$

$$\Delta G^\circ_T = -266\,102 + 96{,}65T; \ \lg K = -13\,899/T + 5{,}048 \ (933\text{—}2000 \text{ K});$$

по даиным [26]:

$$\Delta G^\circ_T = -264\,972 + 95{,}06T; \ \lg K - -13\,840/T + 4{,}965 \ (933\text{—}2273 \text{ K});$$

по данным [28]:

$$\Delta G^\circ_T = -208\,024 + 44{,}17T; \ \lg K = -10\,865/T + 2{,}307 \ (500\text{—}933{,}6 \text{ K});$$

$$\Delta G^\circ_T = -256\,739 + 96{,}34T; \ \lg K = -13\,410/T + 5{,}032 \ (933{,}6\text{—}2400 \text{ K}).$$

В работе [28] приведены константы атомизации карбида Al_4C_3 и газообразных соединений алюминия с углеродом. Соответствующие данные приведены в табл. 14.2. ΔG°_T образовання Al_4C_3 из компонентов в стандартиых состояниях по даииым [28], приведенные выше, рассчитаны по даниым о константах атомизацин. В табл. 14.2 наряду с этими данными

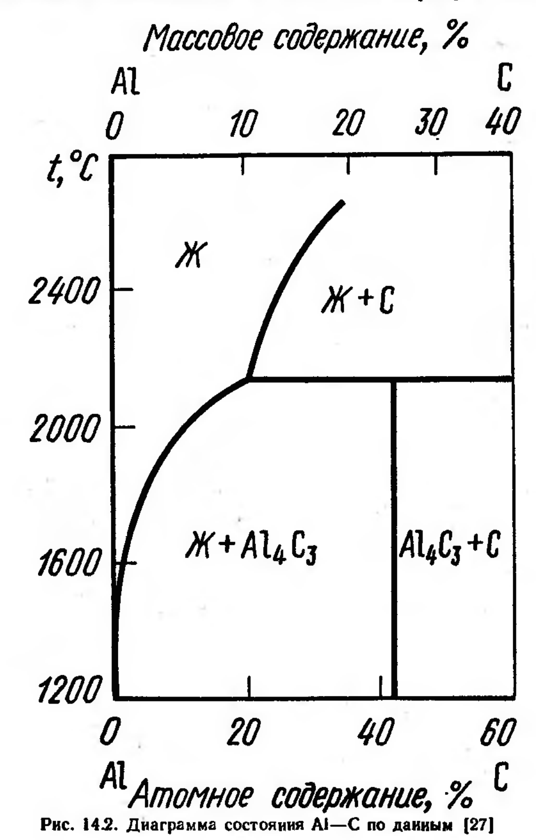


Рис. 14.2. Диаграмма состояния Al—C по даниым [27]

приведеиы для сравнения ΔG°_T по другим справочным даииым [26, 27]. Как вндно из табл. 14.2, между иими имеются определенные различия. Однако эти расхождения находятся в пределах точности термодинамических констант Al_4C_3.

В табл. 14.3 приведены активиости алюминия, рассчитаииые по ΔG°_T образоваиия Al_4C_3, по данным [28], и средние из данных [26, 27] а условиях равновесия фаз Al_4C_3—C. Как видио из сопоставлеиия этих данных, различия невелики, и для дальнейших расчетов газовой фазы приняты средние значения, по которым рассчитаиы парциальные давления газовой фазы над системой Al_4C_3—C.

ТАБЛИЦА 14.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Al—C

Параметры	Температура, К						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg p^4_{Al} \cdot p^3_C$	329,425	151,100	137,472	73,762	42,131	23,333	—
$-\lg p^\circ_{Al}$	27,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,201
$-\lg p^\circ_C$	66,857	31,966	29,293	16,772	10,526	6,789	5,684
$-\lg p^{\circ 4}_{Al} \cdot p^{\circ 3}_C$	310,001	141,769	129,088	69,859	40,481	23,001	17,854
$-\lg a^4_{Al} \cdot a^3_C$	19,423	9,331	8,383	3,903	1,651	0,332	
$-\Delta G^\circ_T$ [28]	185941	166791	160507	112102	63216	15882	—
$-\Delta G^\circ_T$ [27]	195184	175878	169461	121137	72812	(24488)	(5158)
$-\Delta G^\circ_T$ [26]	—	176233	169920	122390	74860	(27330)	(8319)
$-\lg K'_{Al_2}$	12,658	4,457	3,831	0,911	—0,535	—1,391	—1,643
$-\lg K'_{C_2}$	56,842	27,546	25,297	14,731	9,429	6,270	5,294
$-\lg K'_{C_3}$	124,391	60,511	55,606	32,566	21,005	14,066	11,979
$-\lg K'_{AlC}$	33,013	15,206	13,838	7,407	4,182	2,248	1,677
$-\lg K'_{AlC_2}$	100,590	48,115	44,091	25,210	15,757	10,081	8,398
$-\lg K'_{Al_2C_2}$	140,699	66,388	60,695	34,003	20,661	12,661	10,292

ТАБЛИЦА 14.3

ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Al_4C_3—C

Параметры	Температура, К						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg a_{Al}$ [28]	4,856	2,333	2,096	0,976	0,413	0,084	—
$-\lg a_{Al}$ [26,27]	5,097	2,462	2,216	1,060	0,482	0,135	0,032
$-\lg a_{Al(ср)}$	4,977	2,398	2,156	1,017	0,448	0,110	(0,032)
$-\lg p_{Al}$	32,335	13,866	12,458	5,903	2,674	0,769	(0,233)
$-\lg p_{Al_2}$	52,012	23,275	21,085	10,895	5,883	2,929	(2,109)
$-\lg p^\circ_C$	66,857	31,966	29,293	16,772	10,526	6,789	5,684
$-\lg p^\circ_{C_2}$	76,872	36,386	33,289	18,813	11,623	7,337	6,073
$-\lg p^\circ_{C_3}$	76,180	34,237	32,274	17,751	10,573	6,320	5,072
$-\lg p_{AlC}$	66,179	30,626	27,913	15,268	9,018	5,310	(4,240)
$-\lg p_{AlC_2}$	65,459	29,683	26,953	14,237	7,969	4,265	(3,203)

Параметры	Температура, К						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg p_{Al_2C_2}$	57,685	25,296	22,807	11,347	5,739	2,455	(1,542)
$-\lg \Sigma p$	32,355	13,866	12,458	5,903	2,673	0,757	(0,206)
Объемный состав, %:							
Al	100,00	100,00	100,00	100,00	99,85	97,29	(94,02)
Al_2	—	—	—	—	0,06	0,67	(1,25)
Al_2C_2	—	—	—	—	0,09	2,01	(4,62)
AlC_2	—	—	—	—	—	0,03	(0,10)
AlC	—	—	—	—	—	—	(0,01)
{Al/C}	—	—	—	—	560	25	11

Как видно из табл. 14.3, газовая фаза над рассматриваемой системой до 2000 К содержит лишь пары алюминия и при 2500 К углеродсодержащие компоненты газовой фазы составляют лишь 2%. При 2700 К константы рассчитаны при экстраполяции данных [26, 27] без учета вероятного плавления карбида Al_4C_3. Для суммарного давления газовой фазы в интервале 2500—2700 К

$$\lg \Sigma p = -18\,596/T + 6{,}682, \qquad (14.12)$$

и температура кипения оценивается равной 2783 К. В действительности она может быть несколько выше. Основным примесным элементом к парам алюминия является Al_2C_2. Это соединение в газовой фазе над карбидом идентифицировано экспериментально [27, 40].

Элементы галлий, индий, таллий карбидов не образуют [5, 7]. Отмечается очень малая растворимость углерода в указанных металлах.

Глава 15



СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVB С УГЛЕРОДОМ

1. СИСТЕМА Si—C

Диаграмма состояния системы Si—C приведена на рис. 15.1. В конденсированном состоянии образуется один карбид SiC, а в газообразном состоянии известна серия соединений кремния с углеродом (SiC, Si_2C, SiC_2, Si_3C, Si_2C_3). Кроме того, и кремний, и углерод дают в газовой фазе молекулы: Si_2, Si_3, Si_4, C_2, C_3, C_4 и C_5. Термодинамические константы газообразных компонентов системы Si—C приведены в табл. 15.1 по данным [28] для Si, Si_2, Si_3, C, C_2, C_3, C_4, C_5, SiC, SiC_2, Si_2C. Константы диссоциации Si_3C и Si_2C_3 рассчитаны по энергиям диссоциации [1] согласно уравнениям (1.38) и (1.39). При D_0, равном 1397,5 и 2301,2 кДж/моль соответственно для Si_3C и Si_2C_3, получено:

$$\lg K'_{Si_3C} = -74\,582/T + 19{,}894; \qquad (15.1)$$

$$\lg K'_{Si_2C_3} = -122\,323/T + 28{,}912. \qquad (15.2)$$

Уравнения (15.1) и (15.2) для интервала 1000—3000 К могут быть использованы и за пределами этого интервала. Значения изменений энергии Гиббса при образовании карбида SiC из компонентов в стандартных состояниях по данным разных авторов [12, 15, 26, 27] различаются. Величину ΔG°_T образования SiC по реакции Si+C=SiC можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G^\circ_T = RT(\ln K'_{SiC} p^\circ_{SiC} - \ln p^\circ_{Si} p^\circ_C), \qquad (15.3)$$

например, по данным [28]. Однако в работе [28] имеются неточности для p°_{SiC}. Так при температуре плавления карбида 3103 К давление p°_{SiC} скачкообразно изменяется в четыре раза. В табл. 15.1 приведены энергии Гиббса образования и константы реакции для карбида кремния по данным [11, 19, 28]. Существенное отличие данных [28] от данных [11] и [19] в характере функции ΔG°_T от температуры в интервале 298—1690 К. Учитывая относительно небольшие различия ΔG°_T и $\lg a_{Si} \cdot a_C$ по данным всех трех источников, для дальнейших расчетов приняты данные [19].

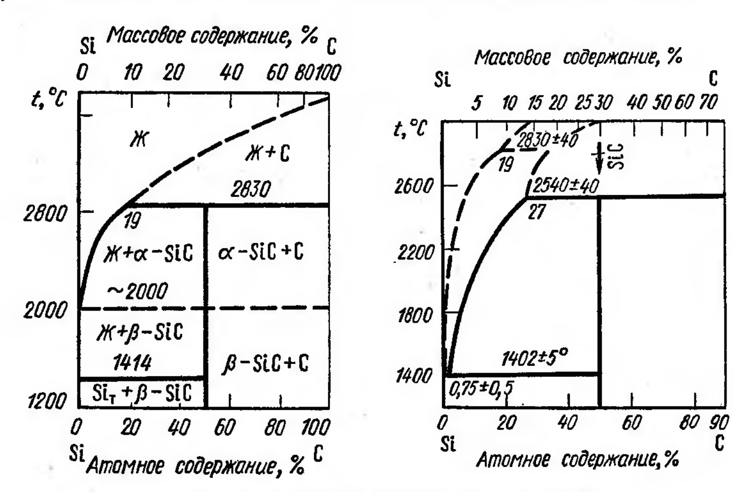


Рис. 15.1. Диаграмма состояния Si—C по данным [27] (*а*) и [22] (*б*)

В табл. 15.2 приведены результаты расчета состава газовой фазы над карбидом кремния, диссоциация которого при температурах ⩽2900 К вследствие больших различий давлений насыщенных паров кремния и углерода имеет конденсатный характер, т. е. при диссоциации SiC вследствие очень малой растворимости углерода в кремнии соответствует равновесию SiC—C.

Из табл. 15.2 следует, что при температурах <2900 К соотношение кремния и углерода в газовой фазе >1 и, следовательно, диссоциация карбида SiC протекает с образованием углерода в конденсированном состоянии. В интервале 2500—2900 К {Si/C}=1. Если принять для этого отношения функцию $\lg\{Si/C\} = A/T + B$, то для интервала 2500—2900 К получим:

$$\lg\{Si/C\} = 3190/T - 1{,}1164. \qquad (15.4)$$

Из уравнения (15.4) следует, что минимальная температура конгруэнтного испарения SiC равна 2857 К. Для суммарного давления газовой фазы над системой SiC—C по табл. 15.2 получим:

ТАБЛИЦА 15.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Si—C

Параметры	Температура, К								Библиографический список
	298	1000	1690	2000	2500	2900	3103	3500	
$-\lg p^{\circ}_{Si}$	71,051	15,757	6,246	4,367	2,330	1,212	0,757	0,0213	[28]
$-\lg K'_{Si_2}$	53,296	11,865	4,688	3,081	1,329	0,360	—0,038	—0,6828	[28]
$-\lg K'_{Si_3}$	112,304	24,782	9,584	6,180	2,484	0,455	—0,370	—1,705	[28]
$-\lg p^{\circ}_{C}$	117,603	29,293	13,961	10,526	6,789	4,732	3,894	2,539	[28]
$-\lg K'_{C_2}$	99,457	25,297	12,349	9,429	6,240	4,478	3,756	2,586	[28]
$-\lg K'_{C_3}$	217,161	55,606	27,383	21,005	14,046	10,196	8,612	6,060	[28]
$-\lg K'_{SiC}$	70,424	17,100	7,759	5,653	3,354	2,083	1,563	0,719	[28]
$-\lg K'_{SiC_2}$	207,780	52,982	26,033	19,973	13,362	9,715	8,225	5,814	[28]
$-\lg K'_{Si_2C}$	174,934	42,812	19,816	14,645	9,005	5,894	4,624	2,570	[28]
$-\lg K'_{Si_3C}$	(230,255)	54,688	24,237	17,397	9,939	5,824	4,141	1,415	Расчетные данные
$-\lg K'_{Si_2C_3}$	(381,361)	93,411	43,468	32,250	20,017	13,268	10,509	6,037	»
$-\lg K'_{C_4}$	301,280	75,405	36,071	27,237	17,617	12,320	10,156	6,654	[28]
$-\lg K'_{C_5}$	416,584	104,703	50,509	38,342	25,085	17,776	14,788	9,948	[28]
$-\Delta G^{\circ}_{T(SiC)}$	71 821	73 050	74 605	49 247	38 469	19 540	3517	456	[28]
$-\Delta G^{\circ}_{T(SiC)}$	70 770	65 396	60 113	48 534	30 020	15 677	8365	—	[19]
$-\Delta G^{\circ}_{T(SiC)}$	66 643	61 275	56 061	44 601	26 351	8648	5084	—	[11]
$-\lg a_{Si}\, a_C$	11,675	3,201	1,733	1,165	0,551	0,219	0,086	—	[11]
$-\lg a_{Si}\, a_C$	12,398	3,416	1,858	1,267	0,627	0,282	0,140	—	[19]
$-\lg a_{Si}\, a_C$	12,581	3,815	2,306	1,289	0,804	0,352	0,059	—	[28]

ТАБЛИЦА 15.2

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ РАВНОВЕСИИ SiC—C

Параметры	Температура, К								
	1000	1690	2000	2500	2900	2900*1	3103	3103*2	3500*3
$-\lg a_{Si}$	3,416	1,858	1,267	0,627	0,282	0,261	0,140	0,075	0,301
$-\lg p_{Si}$	19,173	8,104	5,634	2,957	1,494	1,473	0,897	0,832	0,322
$-\lg p_{Si_2}$	26,481	11,520	8,187	4,585	2,628	2,586	1,832	1,702	1,327
$-\lg p_{Si_3}$	32,737	14,728	10,722	6,387	4,027	3,964	3,061	2,866	2,672
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	13,961	10,526	6,789	4,732	4,753	3,894	3,959	2,439
$-\lg p^{\circ}_{C_3}$	32,274	14,521	10,573	6,320	4,008	4,063	3,062	3,265	1,555
$-\lg p_{SiC}$	31,366	14,306	10,507	6,392	4,143	4,143	3,228	3,228	2,142
$-\lg p_{SiC_2}$	24,777	9,993	6,713	3,173	1,243	1,264	0,460	0,525	—0,415
$-\lg p_{Si_2C}$	24,827	10,353	7,149	3,698	1,826	1,805	1,064	0,999	0,613
$-\lg p_{Si_3C}$	32,124	14,036	10,031	5,721	3,390	3,348	2,444	2,314	2,090
$-\lg p_{Si_2C_3}$	32,814	14,623	10,596	6,264	3,916	3,937	2,967	3,032	2,223
$-\lg \Sigma p$	19,173	8,096	5,586	2,698	0,969	0,970	0,235	0,241	—0,535*3
Объемный состав, %:									
Si	100,00	98,14	89,55	55,04	29,88	31,39	21,79	25,64	13,90
Si_2	—	0,04	0,25	1,30	2,19	2,42	2,53	3,46	1,37
Si_3	—	—	—	0,02	0,09	0,10	0,15	0,24	0,06
C	—	—	—	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08
C_3	—	—	—	0,02	0,09	0,08	0,15	0,09	0,81
SiC	—	—	—	0,02	0,07	0,07	0,10	0,10	0,21
SiC_2	—	1,27	7,47	33,47	53,26	50,79	59,61	51,98	75,87
Si_2C	—	0,55	2,73	9,99	13,91	14,61	14,84	17,45	7,12

Продолжение табл. 15.2

Параметры	Температура, К								
	1000	1690	2000	2500	2900	2900*¹	3103	3103*²	3500*³
Si_3C	—	—	—	0,09	0,38	0,42	0,62	0,84	0,24
Si_2C_3	—	—	—	0,03	0,11	0,11	0,19	0,16	0,18
{Si/C}	—	32,6	5,83	1,444	0,963	1,00	0,876	1,00	0,665

*1 Конгруэнтное испарение.
*2 a_{Si}=0,5 по диаграмме состояния с учетом, что $a_{Si}=x_{Si}$.
*3 Кроме компонентов, приведенных в табл. 15.2, учтено:

	C_2	C_4	C_5
$\lg p_i$	−2,491	−3,500	−2,744
i, %	0,09	0,01	0,05

$$\lg \Sigma p = -27\,131/T + 7{,}988 \ (1000—1690\ К);$$
$$\lg \Sigma p = -28\,867/T + 8{,}985 \ (1690—2900\ К). \quad (15.5)$$

Рассмотрим конгруэнтиое испарение карбида SiC при 2900 К. Как следует из табл. 15.2, осиовиыми компоиеитами газовой фазы иад SiC в условиях равновесия фаз SiC—C являются SiC_2, Si, Si_2C и Si_2. При переходе к конгруэнтному испарению состав газовой фазы изменится мало, поэтому ограничимся в балаисовом уравнении этими компоиеитами. Балаисовое уравиение имеет вид:

$$p_{SiC_2} \approx p_{Si} + 2p_{Si_2} + p_{Si_2C}, \quad (15.6)$$

учнтывая из табл. 15.1 $\lg a_{Si} \cdot a_C = -0{,}282$, давлеиия p°_{Si}, p°_C и константы, получим:

$$\lg p_C = -6{,}226 - \lg p_{Si};\ p_C = 10^{-6{,}226}/p_{Si};$$
$$p_{SiC_2} = 10^{-2{,}737}/p_{Si};\ p_{Si_2} = 10^{0{,}36} p^2_{Si};$$
$$p_{Si_2C} = 10^{-0{,}332} p_{Si};\ 10^{3{,}398} p^3_{Si} + ^{2{,}903} p^2_{Si} = 1. \quad (15.7)$$

Результаты расчетов конгруэнтного испареиия карбида кремиия наряду с равновесием SiC—C приведены в табл. 15.2 для 2900 и 3103 К.

Как следует из сравиения суммарных давлеиий при конгруэнтном испареиии SiC и равновесии SiC—C в последнем случае, т. е. при равиовесии SiC—C, суммариое давление газовой фазы выше, чем при коигруэнтном испарении. Следовательио, при указанных температурах для кристаллического карбида кремния следует ожидать коигруэитиого испареиия. Одиако при 3103 К карбид SiC плавнтся по перитектической реакции, распадаясь на твердый углерод и жидкий расплав. Отсюда результаты расчета для системы SiC—C при 3103 К реальио соответствуют равиовесию жидкого расплава $[Si—C]_ж$—C.

Коигруэитиость расплава, плавящегося по перитектической реакции с выделением чистого тугоплавкого компонента, теряется. Таким образом, в системе Si—C коигруэнтное испареиие карбида кремния ограничено как ннжннм, так и верхним пределом температур.

Прн повышении температуры расплава Si—C состав его смещается в область обогащения углеродом. В соответствии с изложенным при 3500 К для расчетов прниято, что активность кремния в расплаве поиижается до 0,5. Не исключено, что эта величина может быть несколько выше. Для суммарного давления газовой фазы над SiC в иитервале 2870—3103 К

$$\lg \Sigma p = -32\,311/T + 10{,}172. \quad (15.8)$$

Для суммарного давления над системой $[SiC]_ж$—C в интервале 3103—3500 К

$$\lg \Sigma p = -21\,064/T + 6{,}553. \quad (15.9)$$

Согласно выраженню (15.9) температура кипения снстемы 3214 К. В работе [22] прнведена, по-видимому, ошнбочная температура кипения SiC 2880 К.

2. СИСТЕМА Ge—C

Днаграмма состояння системы Ge—C приведена на рис. 15.2. В системе Ge—C хнмнческнх соединеиий в конденснрованном состоянии не установлено [6]. Однако в газообразном установлен ряд соединеиий: GeC, GeC_2, Ge_2C, Ge_3C.

Растворнмость углерода в жидком германии, по даиным [27], составляет:

$$\lg [C] = -6630/T + 3{,}195 \ (1210—2500\ K), \qquad (15.10)$$

где [C] — атомное содержание углерода, %.

Энергии диссоциации газообразных соединений [25] приведены ниже:

Соединение	GeC	GeC_2	Ge_2C	Ge_3C
D_0, кДж/моль	454,106	1188,872	918,279	1249,271

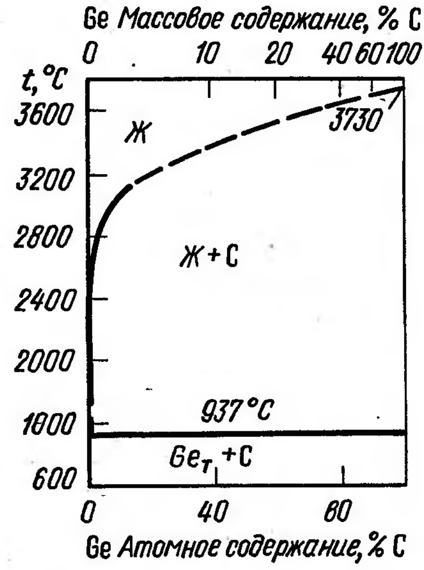


Рис. 15.2. Диаграмма состояния Ge—C

ТАБЛИЦА 15.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ge—C

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1210,4	1500	2000	2500	3000
$-\lg p^\circ_{Ge}$	57,996	12,136	8,743	5,944	3,034	1,299	0,1505
$-\lg K'_{Ge_2}$	41,301	8,920	6,543	4,190	1,792	0,335	—0,647
$-\lg K'_{Ge_3}$	—	20,24	14,61	9,44	4,05	0,81	—1,36
$-\lg K'_{Ge_4}$	—	31,94	23,12	15,02	6,56	1,49	—1,90
$-\lg p^\circ_{C}$	117,603	29,293	22,769	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg p^\circ_{C_2}$	135,749	33,289	25,757	18,813	11,623	7,337	4,499
$-\lg p^\circ_{C_3}$	135,649	32,274	25,543	17,751	10,573	6,320	3,522
$-\lg K'_{GeC}$	75,906	18,510	14,272	10,383	6,319	3,881	2,255
$-\lg K'_{GeC_2}$	198,467	49,587	38,593	28,505	17,965	11,640	7,424
$-\lg K'_{Ge_2C}$	151,714	36,094	27,556	19,722	11,536	6,624	3,350
$-\lg K'_{Ge_3C}$	204,648	47,298	35,679	25,017	13,877	7,192	2,736

Уравнения для констант атомизации двух-, трех-, четырехатомных газообразных молекул [см. уравнения (1.35), (1.37), (1.38)] имеют вид:

$$\lg K'_{GeC} = -24\,382/T + 5{,}872; \qquad (15.11)$$

$$\lg K'_{GeC_2} = -63\,245/T + 13{,}658; \qquad (15.12)$$

$$\lg K'_{Ge_2C} = -49\,116/T + 13{,}022; \qquad (15.13)$$

$$\lg K'_{Ge_3C} = -66\,843/T + 19{,}545. \qquad (15.14)$$

Германий в газовой фазе, кроме атомарного пара, образует двух-, четырехатомные молекулы. Термодинамические константы системы Ge—C приведены в табл. 15.3.

Поскольку растворимость углерода в германии как в твердом, так и в жидком состоянии мала и лишь при температуре кипения германия, согласно уравнению (15.10), достигает $x_C \approx 0{,}1$. Рассмотрим равновесие системы Ge—C с газовой фазой, условно принимая активности и углерода, и германия равными 1, в интервале 1000—3000 К. Результаты расчета приведены в табл. 15.4.

ТАБЛИЦА 15.4

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НАД СИСТЕМОЙ Ge—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1210,4	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{GeC}$	22,920	17,240	12,333	7,241	4,207	2,200
$-\lg p^\circ_{Ge}$	12,136	8,723	5,944	3,034	1,299	0,1505
$-\lg p^\circ_{Ge_2}$	15,363	10,943	7,699	4,276	2,263	0,948
$-\lg p^\circ_{Ge_3}$	16,169	11,618	8,392	5,051	3,088	1,812
$-\lg p^\circ_{Ge_4}$	16,605	11,851	8,756	5,575	3,707	2,502
$-\lg p^\circ_{C}$	29,293	22,769	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg p^\circ_{C_3}$	32,274	25,543	17,751	10,573	6,320	3,522
$-\lg p_{GeC_2}$	21,136	15,689	10,984	6,121	3,236	1,336
$-\lg p_{Ge_2C}$	17,472	12,669	8,939	5,057	2,763	1,256
$-\lg p_{Ge_3C}$	18,404	13,319	9,588	5,750	3,494	2,020
$-\lg \Sigma p$	12,136	8,739	5,934	2,999	1,226	0,019
Объемный состав, %:						
Ge	99,93	99,15	97,66	92,42	84,57	73,95
Ge_2	0,06	0,63	1,72	5,29	9,19	11,79
Ge_3	0,009	0,13	0,35	0,89	1,38	1,61
Ge_4	0,003	0,08	0,15	0,27	0,33	0,33
C_3	—	—	—	—	—	0,03
GeC	—	—	—	0,01	0,10	0,66
GeC_2	—	—	—	0,07	0,98	4,82
Ge_2C	—	0,01	0,10	0,87	2,71	5,80
Ge_3C	—	0,003	0,02	0,18	0,54	1,00
{Ge/C}	$1{,}88 \cdot 10^5$	4084	860	91	21,2	7,2

Газообразиые соединения германия с углеродом Ge_2C, GeC_2, Ge_3C и GeC появляются лишь при температурах >2000 К. Для суммарного давления газовой фазы над системой Ge—C получим:

$$\lg \Sigma p = -19\,542/T + 7{,}406 \ (1000\text{—}1210{,}4\ К);$$

$$\lg \Sigma p = -17\,693/T + 5{,}879 \ (1210{,}4\text{—}3010\ К). \quad (15.15)$$

Температура кипения системы по уравиеиию (15.15) составляет 3010 К (на 70 К ниже температуры кипения гермаиия).

3. СИСТЕМЫ Sn—C, Pb—C

Олово и свинец карбидов не образуют, неизвестны также и газообразные соединения этих элементов с углеродом. В работе [27] со ссылкой на работу [41] отмечается вероятность образования карбидов свинца PbC_2. Однако нет сведений о характеристиках этого химического соединения. Растворимость углерода в свинце, по данным [27], в интервале 1443—1828 К выражена формулой:

$$\lg [C] = -6430/T + 3{,}722, \quad (15.16)$$

где [C] — атомное содержание углерода, %.

Экстраполируя эти данные до температуры кипения свинца 2023 К, получим 3,5% (ат.), или 0,21% (мас). Данные о растворимости углерода в олове отсутствуют. Однако в работе [27] отмечается, что растворимость углерода в олове мала, но достигает значительных величин при температуре кипения олова (2876 К) [27]. Если для олова принять интерполированное значение предельиой растворимости углерода в ряду германий — олово — свинец, с учетом уравнений (15.10) и (15.16), равиое 6,65% (ат.), а также средний тепловой эффект растворения, то для растворимости углерода в олове получим, % (ат.):

$$\lg [C] = -6530/T + 3{,}094. \quad (15.17)$$

Концентрация углерода в олове по уравнению (15.17) при 1000 К составит $3{,}66 \cdot 10^{-4}$ % (ат.), или $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ % (мас).

Глава 16

СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VB С УГЛЕРОДОМ

1. СИСТЕМА N—C

Углерод с азотом образуют серию газообразных соединений: CN, NCN, CNN, CNC, CCN, C_2N_2, C_3N, C_4N, C_5N, C_4N_2. Наиболее достоверные даииые имеются лишь для CN, C_2N_2 [26, 28] и C_4N_2 [19]. Для изомеров NCN, CNN, CNC и CCN термодинамические констаиты атомизации приведены в работе [28]. Для этих соедииеиий, кроме CCN, в работе [19] приведены коистанты образоваиия из компоиентов в стаидартиых состояниях. Однако тепловые эффекты для этих соединений как по данным [28], так и по данным [19] определены с большими погрешностями. Для соединений C_3N, C_4N и C_5N известны лишь энергии диссоциации [21], которые определены также с существеиными погрешностями. В табл. 16.1 приведены константы атомизации, рассчитанные по указанным данным.

ТАБЛИЦА 16.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ N—C $\lg K' = -A/T + B$

C_nN_m	A	B	A	B	A	B	Библиографический источник
	T=298÷1000 K		T = 1000÷2000K		T = 2000÷3500K		
N_2	49514	6,450	49936	6,872	50321	7,064	[28]
CN	39257	6,113	39648	6,504	39905	6,632	[28]
CN	39525	6,110	39,915	6,500	40120	6,600	[19]
NCN	71260	12,926	71414	13,080	71395	13,071	[28]
NCN	64486	12,871	64728	13,110	64842	12,921	[19]
CNN	66062	12,728	66416	13,082	66439	13,094	[28]
CNN	56462	12,751	56884	13,151	57133	13,297	[19]
CNC	65489	12,765	65740	13,016	65865	13,079	[28]
CNC	70614	12,853	70814	13,051	70927	13,111	[19]
CCN	68115	12,520	68398	12,803	68516	12,862	[28]
C_2N_2	108315	20,573	108682	20,940	108603	20,900	[28]
C_2N_2	108324	20,611	108612	20,900	108996	21,093	[19]
C_4N_2	171549	34,830	171910	35,192	171587	35,034	[19]
C_3N	—	—	110201	21,496	110201	21,496	Уравнение (16.5)
C_4N	—	—	140680	29,727	140680	29,727	Уравнение (16.6)
C_5N	—	—	165507	36,334	165507	36,344	Уравиение (16.7)
$C_{нас}$	37515	8,221	37535	8,241	37327	8,138	[28]
C_2	31504	6,207	31736	6,439	31934	6,538	[28]
C_2	—	—	32003	6,199	32003	6,199	Уравнение (16.2)
C_3	68630	13,024	69202	13,597	69741	13,866	[28]
C_3	—	—	69187	13,946	69187	13,946	Уравнение (16.4)
C_4	95953	20,549	96336	20,931	96052	20,789	[28]
C_4	—	—	96584	20,886	96584	20,886	Уравиение (16.5)
C_5	132489	27,786	132721	28,018	132505	27,910	[28]
C_5	—	—	133538	29,417	133538	29,417	Уравиеиие (16.6)

При расчетах констант атомизации C_3N, C_4N и C_5N использованы обобщенные уравнения для четырех-, пяти- и шестиатомных молекул.

$$\lg K'_2 = -\frac{D_0 + 12\,720}{19{,}146T} + (92{,}88 + 4{,}3 \cdot 10^{-5} D_0)/19{,}146; \quad (16.1)$$

$$\lg K'_{2N} = -\frac{D_0 + 12\,050}{19{,}146T} + (92{,}05 + 4{,}3 \cdot 10^{-5} D_0)/19{,}146; \quad (16.2)$$

$$\lg K'_{2(H)} = -\frac{D_0 + 15\,900}{19{,}146T} + (75{,}31 + 8{,}0 \cdot 10^{-5} D_0)/19{,}146; \quad (16.3)$$

$$\lg K'_3 = -\frac{D_0 + 22\,090}{19{,}146T} + (208{,}4 + 4{,}5 \cdot 10^{-5} D_0)/19{,}146; \quad (16.4)$$

$$\lg K'_4 = -\frac{D_0+30\,460}{19{,}146T} + (318{,}0+4{,}5\cdot10^{-5}D_0)/19{,}146; \qquad (16.5)$$

$$\lg K'_5 = -\frac{D_0+40\,800}{19{,}146T} + (450+4{,}5\cdot10^{-5}D_0)/19{,}146; \qquad (16.6)$$

$$\lg K'_6 = -\frac{D_0+43\,350}{19{,}146T} + (555+4{,}5\cdot10^{-5}D_0)/19{,}146. \qquad (16.7)$$

Для констант атомизации двухатомных молекул в интервале 1000—3000 К получено три уравнения: (16.1) для кислородных, (16.2) азотных и (16.3) водородных молекул. Для трех- и шестиатомных молекул уравнения (16.4)—(16.7) являются общими.

В табл. 16.1 для сравнения приведены уравнения для констант атомизации как по данным [28], так и по данным [19]. Кроме того, приведены зависимости по обобщенным уравнениям. Удовлетворительно согласуются значения констант атомизации для CN, C_2N_2, в то время как для NCN, CNN, CNC расхождения велики вследствие малой точности энергий диссоциации. Уравнения (16.2)—(16.6) констант атомизации, кроме C_3N, C_4N, C_5N применимы и для молекул углерода C_2, C_3, C_4 и C_5. Сравнение со справочными данными показывает, что отклонения не являются систематическими и находятся в пределах точности термодинамических констант этих молекул.

ТАБЛИЦА 16.2.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВ В СИСТЕМЕ N—C ($\Delta G^\circ_T = \Delta H - \Delta\Phi^* T$), Дж/моль

Газы	ΔH	$\Delta\Phi^*$	ΔH	$\Delta\Phi^*$	ΔH	$\Delta\Phi^*$	Библиографический источник
	T=298÷1000 K		*T=1000÷2000 K*		*T=2000÷3500K*		
2N	948000	123,49	956080	131,57	963450	135,25	[28]
2N	944800	120,52	956530	132,26	963180	135,20	[19]
CN	440063	102,11	437560	99,04	431280	95,90	[28]
CN	435500	102,19	432410	99,12	427170	96,51	[19]
			(298—2273 K)				
CN	—	—	433460	99,62	—	—	[26]
NCN	302510	34,02	307410	38,92	311290	40,86	[28]
NCN	431610	34,46	435490	38,35	436640	43,67	[19]
CNN	401415	37,20	403100	38,89	406180	40,42	[28]
CNN	585250	36,76	585680	37,56	584240	36,47	[19]
CNC	656670	132,17	656670	132,17	651460	129,57	[28]
CNC	558550	130,46	559560	131,48	553070	128,23	[19]
CCN	606370	136,86	605760	136,24	600710	133,71	[28]
C_2N_2	310700	44,72	312500	46,22	311290	45,61	[28]
C_2N_2	310550	43,66	313880	47,00	305530	43,03	[19]
C_4N_2	536570	86,23	539270	88,91	536890	87,73	[19]
C	718262	157,40	718645	157,78	714660	155,81	[28]
C_2	833350	195,98	829670	192,30	815910	185,43	[28]
C_3	840780	222,86	830970	213,06	805720	200,43	[28]
C_4	1035890	236,20	1030110	230,42	1015620	223,17	[28]
C_5	1054640	255,04	1052110	252,52	1031360	242,13	[28]
C_3N	518875	122,38	524064	127,55	515810	122,38	Расчетные данные
C_4N	653590	122,19	659160	127,76	646925	121,71	То же
C_5N	896510	153,09	902470	159,05	886250	151,02	»

В табл. 16.2 приведены энергии Гиббса образования рассмотренных газов из компонентов в стандартных состояниях. Хорошее согласие получено для N_2=2N, CN и C_2N_2. Энергии Гиббса для соединений C_3N, C_4N и C_5N получены с учетом констант атомизации этих соединений и термодинамических констант углерода и азота.

В табл. 16.3 приведены парциальные давления компонентов и составы газовой фазы над системой N—C при суммарном давлении газовой фазы вблизи 1 атм. При расчетах состава по различающимся данным приняты наибольшие давления компонентов. Концентрация соединений углерода с азотом относительно невелика и до 2500 К в сумме составляет <0,1%. Однако, учитывая высокую токсичность этих газов, знание их концентраций представляет большой интерес и практическую необходимость. С повышением температуры до 3500 К суммарная концентрация этих соединений достигает ~10—12%.

При температурах до 2000 К основными компонентами, кроме азота молекулярного, являются C_2N_2, CN, NCN и C_3N. Из них два последних компонента требуют уточнения, так как указаны по максимуму (NCN) либо по приближенному уравнению. С повышением температуры состав газовой фазы усложняется, и при 3500 К в заметных количествах в нем присутствуют почти все учтенные в расчетах химические соединения азота с углеродом. При этом значительный вклад в состав газовой фазы вносят и чисто углеродные молекулы, так как температура кипения графита (Σp_{C_x} = = 1 атм) равна 3990 К.

При 3900 К давление углеродных компонентов насыщенного пара составляет 58% (0,58 атм), молекулярного азота 14,63% (0,147 атм), остальное углеродные соединения азота 27,4%. Доля азота, связанного в углеродные соединения, составляет ~50%. Таким образом, высокие температуры интенсифицируют процесс связывания азота в химические соединения с углеродом.

ТАБЛИЦА 16.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ N_2C

Параметры	Температура, К						
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900
$-\lg p_N$	21,532	13,180	9,048	6,532	4,860	3,680	3,336
$-\lg \Sigma p^\circ_C$	29,292	16,647	9,940	5,770	2,980	0,987	−0,243
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305	2,539	1,459
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411	1,443	0,235
$-\lg p_{CN}$	17,681	10,006	6,254	3,988	2,494	1,450	1,195
$-\lg p_{NCN}$	14,023	8,605	5,995	4,365	3,296	2,571	2,892
	20,642	13,090	9,368	—	5,320	—	—
$-\lg p_{CNN}$	19,023	11,932	8,496	6,372	4,972	4,010	4,392
	28,623	18,360	13,331	—	8,277	—	—
$-\lg p_{CNC}$	27,394	15,917	10,276	6,839	4,590	3,018	—
	29,357	12,566	7,744	4,850	2,939	1,604	1,180
$-\lg p_{CCN}$	24,523	13,930	8,704	5,563	3,491	2,044	1,549
$-\lg p_{C_2N_2}$	13,908	8,386	5,747	4,107	3,034	2,309	2,643
$-\lg p_{C_3N}$	20,706	11,225	7,021	4,315	2,537	1,307	0,953
$-\lg p_{C_4N}$	27,751	16,208	10,539	7,143	4,914	3,369	2,829
$-\lg p_{C_5N}$	38,824	23,036	15,298	10,608	7,552	5,421	4,529
$-\lg p_{C_4N_2}$	23,522	14,128	8,657	6,632	4,767	3,477	3,547
$-\lg \Sigma p$	13,661	8,174	5,420	3,536	2,024	0,807	−0,833

Продолжение табл. 16.3

Параметры	Температура, K						
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900
Объемный состав, %:							
N	—	—	0,02	0,10	0,15	0,13	0,05
ΣC_x	—	—	—	0,24	4,11	23,10	57,95
C	—	—	—	0,06	0,52	1,85	3,46
CN	0,01	1,47	23,02	35,31	33,91	22,73	6,35
C_3N	—	0,09	2,51	16,63	30,71	31,59	11,09
C_4N	—	—	—	0,02	0,13	0,27	0,15
C_2N_2	56,58	61,36	47,13	26,85	9,78	3,14	0,23
C_4N_2	—	—	0,06	0,08	0,18	0,21	0,03
NCN	43,41	37,06	26,63	14,82	5,35	1,72	0,13
CNN	—	0,02	0,11	0,15	0,11	0,06	—
CNC	—	—	0,47	4,85	12,17	15,94	6,58
CCN	—	—	0,05	0,94	3,41	5,79	2,81
N_2	100,0	100,0	100,0	100,0	99,0	85,17	14,63
$N_{связ}$, %	$2{,}2\times 10^{-12}$	$6{,}65\times 10^{-7}$	$2{,}93\times 10^{-4}$	0,021	0,56	7,31	48,6

2. СИСТЕМЫ P—C, As—C, Sb—C, Bi—C

Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут слабо растворяют углерод. Фосфор образует с углеродом газообразное соединение CP. Энергия атомизации CP определена с малой надежностью. В работе [8] приведены $D_0=577\pm\pm40$ кДж/моль и константы атомизации для интервала 293—6000 K, в работе [21] —D_0=510±20 кДж/моль.

В табл. 16.4 представлены результаты расчета состава газовой фазы, равновесной с графитом для интервала 1000—3000 K.

Константы атомизации CP, по данным [8], можно выразить следующими функциями:

T, K	298—1000	1000—2000	2000—4000
$\lg K'_{CP}$	$-30476/T+5{,}844$	$-30755/T+6{,}12$	$-30856/T+6{,}178$

По уравнению (16.2), учитывая D_0=577 кДж/моль, получим:

$$\lg K'_{CP}=-30\,800/T+6{,}148(1000\text{—}3000\ K),$$

что абсолютно совпадает с уравнением по таблицам справочника. Вместе с тем если энергию атомизации принять по данным [21], то по обобщенному уравнению (16.2) получим:

$$\lg K'_{CP}=-27\,325/T+6{,}00. \quad (16.8)$$

Если в расчетах газовой фазы учитывать уравнение (16.8) для константы атомизации CP, концентрация CP при 1000 K уменьшится в тысячу раз, а при 3000 K — в десять раз. Для давлений компонентов газовой фазы над системой получим:

$$\lg p_{CP}=-19\,647/T+5{,}134(1000\text{—}3000\ K);\quad \Delta G^{\circ}_T=376\,160-98{,}3T;$$

$$\lg p_{P_2}=-2885/T+0{,}916(1000\text{—}3000\ K);$$

$$\lg p_{P_4}=5600/T+5{,}595\,(1000\text{—}3000\ K).$$

ТАБЛИЦА 16.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ C—P

Параметры	Температура, K				
	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p^{\circ}_{C}$	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C_x}$	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411
$-\lg K'_{CP}$	24,633	14,392	9,256	6,170	4,107
$-\lg p_{P}$	9,853	5,548	3,386	2,082	1,217
$-\lg p_{CP}$	14,513	7,928	4,656	2,701	1,415
$-\lg p_{P_2}$	1,969	0,229	0,0074	0,0056	0,046
$-\lg p_{P_3}$	5,842	3,251	2,898	2,867	2,902
$-\lg p_{P_4}$	0,0044	0,389	1,845	2,960	3,777
$-\lg \Sigma p$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Объемный состав, %:					
CP	$10^{-12{,}513}$	$10^{-5{,}93}$	0,002	0,20	3,84
P	—	—	0,04	0,82	6,06
P_2	1,07	59,07	98,40	98,73	89,92
P_3	—	0,06	0,13	0,14	0,12
P_4	98,93	40,87	1,43	0,11	0,02
ΣC_x	—	—	—	—	0,04

Результаты расчета согласуются с данными [19]. Химических соединений углерода с фосфором в конденсированном состоянии не обнаружено.

В системе As—C химическим путем синтезирован карбид AsC_3 [7], термодинамические константы которого не установлены. Углерод практически не растворяется в мышьяке [5].

Для растворов углерода в сурьме в работе [5] приведены данные, полученные еще в 1919 г. для температур 1328, 1538 и 1600 K: 0,033; 0,068 и 0,094% (мас.) или 0,33; 0,69 и 0,95% (ат.). При этом отмечается, что температура 1327 °C (1600 K) является температурой кипения сурьмы, тогда как по современным данным температура кипения сурьмы равна 1860 K. Данные для растворов углерода в сурьме требуют уточнения.

Для растворов углерода в висмуте в работе [5] приведены насыщенные концентрации при 1023, 773, 673 и 573 K, равные 0,0052; 0,0042; 0,0035 и 0,0028% (ат.) соответственно. В работе [27] эти данные выражены уравнением:

$$\lg [C]=-358/T-2{,}00\,(573\text{—}1023\ K);\ \Delta G^{\circ}_T=6860+76{,}15T.$$

Согласно этому уравнению при температуре кипения 1837 K растворимость углерода составит 0,006% (ат.).

В работе [5] приведены и результаты другого исследования, выполненного в 1919 г.: для температур 1763, 1681 и 1658 K получено 0,40; 0,29 и 0,21% (ат.). Однако надежность этих данных сомнительна. Из изложенного обзора следует, что элементы группы VB имеют очень низкую растворимость углерода.

Глава 17

СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIB С УГЛЕРОДОМ

Группа VIB Периодической системы элементов Д. И. Менделеева включает кислород, серу, селен, теллур, полоний. Система С—О рассмотрена в работе [1]; в работе [81] приведены данные для метастабильных равновесий.

1. СИСТЕМА S—C

Аналогично оксидам углерода в системе S—C образуются два газообразных сульфида CS и CS_2. Термодинамические константы этих химических соединений приведены в ряде справочных изданий. В работах [8] и [28] представлены таблицы термодинамических констант в интервале 293—6000 К, в том числе константы атомизации. Существенно различаются данные для моносульфида CS. В работе [19] приведены энергии Гиббса и константы образования сульфидов углерода из компонентов в стандартных состояниях: углерода и S_2 при температурах выше точки кипения серы. При температурах ниже точки кипения серы представлены константы для жидкой и кристаллической серы. В работе [26] приведены уравнения для энергии Гиббса при образовании сульфидов углерода из графита и газообразной серы S_2 в интервале 298—2273 К. Анализ этих данных показывает удовлетворительное согласие для CS_2 по данным [28], [19] и [26] и большие расхождения для моносульфида. Так, в работе [28] значение D_0 для CS меньше, чем в [8], в то время как в справочнике [19] константы атомизации моносульфида K'_{CS}, рассчитанные по энергии Гиббса, сублимации углерода и атомизации молекул серы S_2, имеют меньшие значения, что соответствует большей энергии атомизации моносульфида.

В табл. 17.1 приведено сопоставление констант атомизации сульфидов углерода по данным [8], [19] и [28].

ТАБЛИЦА 17.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ СУЛЬФИДОВ УГЛЕРОДА

Константы	Температура, К						Библиографический источник
	800	1000	1500	2000	2500	3000	
$-\lg K'_{CS}$	42,054	32,312	19,286	12,749	8,814	6,181	[8]
$-\lg K'_{CS}$	43,602	33,519	20,075	13,354	9,320	6,632	[19]*
$-\lg K'_{CS}$	40,369	30,964	18,388	12,076	8,275	5,733	[28]
$-\lg K'_{CS_2}$	62,223	46,150	26,027	15,954	9,906	5,870	[8]
$-\lg K'_{CS_2}$	61,706	46,521	26,275	16,152	10,079	6,032	[19]*
$-\lg K'_{CS_2}$	61,679	46,515	26,270	16,137	10,053	5,994	[28]

* Константы атомизации по данным [19] пересчитаны с учетом давлений насыщенного пара углерода по данным [28] и констант атомизации молекул серы S_2.

Практически полное согласие величин K'_{CS_2} с данными [19] свидетельствует о надежности данных для p°_{C} и K'_{S_2}. Учитывая класс точности 1С для K'_{CS} по данным [28] и более низкие классы точности для K'_{CS} [8] и [19], в дальнейших расчетах использованы K'_{CS} по данным [28]. Однако если принять последние данные [28] для K'_{CS}, то необходимо внести коррективы в изменение энергии Гиббса при образовании моносульфида углерода из компонентов в стандартных состояниях. Для реакции с участием газообразной серы S_2 получим:

$$C_г + S_г = CS_г;\ \Delta G^{\circ}_T = -723\,432 + 131{,}38T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$C_{гр} = C_г;\ \Delta G^{\circ}_T = 718\,377 - 157{,}04T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$\frac{1}{2} S_2 = S_г;\ \Delta G^{\circ}_T = 216\,656 - 60{,}71T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$C_{гр} + \frac{1}{2} S_2 = CS_г;\ \Delta G^{\circ}_T = 211\,600 - 86{,}37T\ (800\text{—}3000\ К); \quad (17.1)$$
$$\lg K = \lg(p_{CS}/p^{1/2}_{S_2}) = -11\,052/T + 4{,}511.$$

В литературе [19, 26] обычно приводится уравнение ΔG°_T для этой реакции:

$$\Delta G^{\circ}_T = 163\,176 - 87{,}86T\ (298\text{—}2273\ К);\ \lg K = -8523/T + 4{,}589.$$

Различие в тепловом эффекте реакции составляет 48 кДж/моль. Для дисульфида углерода аналогичным способом получим:

$$C_г + 2S_г = CS_{2(г)};\ \Delta G^{\circ}_T = -1\,163\,062 + 272{,}92T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$C_{гр} = C_г;\ \Delta G^{\circ}_T = -718\,377 - 157{,}04T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$S_{2(г)} = 2S_г;\ \Delta G^{\circ}_T = -433\,312 - 121{,}42T\ (800\text{—}3000\ К);$$
$$C_{гр} + S_{2(г)}\ CS_{2(г)};\quad \Delta G^{\circ}_T = -11\,373 - 5{,}54T\ (800\text{—}3000\ К); \quad (17.2)$$
$$\lg K = \lg(p_{CS_2}/p_{S_2}) = 594/T + 0{,}289.$$

В работе [26] приводится уравнение $\Delta G^{\circ}_T = -11\,420 - 6{,}49\ T$ (298—2273 К), почти абсолютно совпадающее с приведенным выше. Отсюда можно полагать, что термодинамические константы, использованные при расчетах уравнения (17.2), получены с высокой точностью, поэтому в дальнейших расчетах используем константы атомизации для CS и CS_2, приведенные в работе [28] (табл. 17.2).

Равновесная с углеродом серосодержащая газовая фаза при суммарном давлении Σp рассчитывается по уравнению:

$$\Sigma p = p_S\,(1 + p^{\circ}_C/K'_{CS}) + p^2_S\,(1/K'_{S_2} + p^{\circ}_C/K'_{CS_2}) + p^3_S/K'_{S_3} +$$
$$+ p^4_S/K'_{S_4} + p^5_S/K'_{S_5} + p^6_S/K'_{S_6} + P^7_S/K'_{S_7} + p^8_S/K'_{S_8}. \quad (17.3)$$

Как показал анализ чисто сернистой газовой фазы, при $\leqslant$1000 К и суммарном давлении паров серы 1 атм необходимо учитывать все компоненты, в то время как при $\geqslant$1500 К можно ограничиться компонентами с числом атомов $\leqslant$3. При содержании углерода вероятность образования в газовой фазе многоатомных молекул серы дополнительно понижается. В табл. 17.3 приведены результаты расчета состава газовой фазы над графитом при суммарных давлениях газовой фазы 1; 0,1 и 0,01 атм.

Из данных табл. 17.3 следует, что основными компонентами газовой фазы являются CS_2 и S_2 при $\leqslant$2000 К, а при более высоких температурах превалирующим компонентом становится моносульфид углерода, давление которого при $\Sigma p = 1$ атм можно выразить уравнениями:

$$\lg p_{CS} = -11\,355/T + 4{,}389\ (800\text{—}2000\ К);$$
$$\lg p_{CS} = -7590/T + 2{,}481\ (2000\text{—}3000\ К). \quad (17.4)$$

При снижении суммарного давления газовой фазы серосодержащих компонентов состав ее обогащается CS и S за счет S_2 и CS_2. Однако в интервале до 1500 К объемный состав газовой фазы, %, не зависит от суммарного давления газовой фазы, так как константа реакции $C_{гр} + S_{2(г)} = CS_{2(г)}$; $K = p_{CS_2} p_{S_2}$ от давления не зависит. При повышении температуры, особенно в интервале 2000—2500 К, происходит смена основных компонентов газовой фазы (S_2 на S и CS_2 на CS) и состав газовой фазы в этом интервале температур существенно зависит от суммарного давления

ТАБЛИЦА 17.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ S—C

Параметры	Температура, К					
	800	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p^{\circ}_{C}$	38,689	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p^{\circ}_{C_x}$	38,689	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411
$-\lg K'_{S_2}$	21,948	16,319	8,783	5,000	2,723	1,202
$-\lg K'_{S_3}$	32,561	23,478	11,327	5,224	1,547	—0,917
$-\lg p_{S_4}$	43,409	30,604	13,506	4,944	—0,200	—3,654
$-\lg K_{S_5}$	55,795	39,241	17,163	6,129	—0,485	—4,902
$-\lg K'_{S_6}$	67,560	47,094	19,819	6,203	—1,955	—7,388
$-\lg K'_{S_7}$	78,822	54,837	22,890	6,952	—2,859	—8,938
$-\lg K'_{S_8}$	89,999	62,309	25,439	7,055	—3,944	—11,259
$-\lg K'_{CS}$	40,369	30,964	18,388	12,076	8,275	5,733
$-\lg K'_{CS_2}$	61,679	46,515	26,270	16,137	10,053	5,994

газовой фазы. При температурах выше 2500—3000 К состав газовой фазы снова стабилизируется, как только основным компонентом становится CS. Это, в свою очередь, определяется константой реакции образования CS $K_{CS} = p_{CS}/p_S$, независящей от суммарного давления газовой фазы.

2. СИСТЕМА Se—C

Селен, подобно сере, в газовой фазе содержит молекулы с числом атомов от 1 до 8. В насыщенном паре селена над кристаллическим селеном до 494 К основными компонентами являются молекулы Se_6, Se_8 и Se_7. Суммарное давление насыщенного пара селена при 494 К составляет $10^{-4,74}$ атм. С повышением температуры над жидким селеном в насыщенном паре увеличивается доля Se_2 и при температуре кипения 958 К концентрация Se_2 достигает 57%. Остальные компоненты при этой температуре в убывающей последовательности Se_6, Se_5, Se_4, Se_7, Se_3 и Se_8. При повышении температуры до 1500 К при давлении паров селена 1 атм газовая фаза селена содержит Se_2 и примеси Se_3 и Se_4.

Для соединений селена с углеродом известны энергии атомизации: для CSe $D_0 = 577 \pm 20$ кДж/моль и для CSe_2 $D_0 = 906 \pm 100$ кДж/моль [21]. Уравнения для констант атомизации по обобщенным уравнениям (5.2) и (5.3) имеют вид:

$$\lg K'_{CSe} = (-30\,820 \pm 1100)/T + 6{,}148 \pm 0{,}011; \quad (17.5)$$

$$\lg K'_{CSe_2} = (-48\,475 \pm 5450)/T + 12{,}992 \pm 0{,}055. \quad (17.6)$$

Как видно из уравнения (17.6), константа атомизации CSe_2 в связи с большой погрешностью энергии атомизации определяется, в свою очередь, погрешностью в несколько порядков.

Энергии Гиббса образования этих соединений из компонентов в стандартных состояниях в литературе отсутствуют. Однако их можно рассчитать, учитывая приведенные выше константы атомизации, энергии испарения углерода и испарения селена, либо атомизацию — $Se_{2(г)}$, если за стандартное состояние выбрано это соединение.

Для энергии Гиббса образования CSe из компонентов получим:

$$C_г + Se_г = CSe_г; \quad \Delta G^{\circ}_T = -590\,080 + 117{,}71T \ (298\text{—}3000\ К);$$

ТАБЛИЦА 17.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ S—C ПРИ Σp, РАВНОМ 1; 0,1 И 0,01 АТМ

Компоненты	T=800 K		T=1000 K		T=1500 K		T=2000 K		T=2500 K		T=3000 K	
	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %
					Σp=1 атм							
S	11,530	—	8,637	—	4,788	—	2,864	0,14	1,826	1,49	1,477	3,33
S_2	1,112	7,75	0,955	11,07	0,795	16,07	0,728	18,71	0,929	11,78	1,752	1,77
S_3	2,029	0,94	2,433	0,37	3,037	0,09	3,348	0,04	3,931	0,01	5,348	—
S_4	2,711	0,20	3,944	0,01	5,644	—	6,513	—	7,504	—	9,561	—
S_5	1,855	1,40	3,944	0,01	6,775	—	8,193	—	9,615	—	12,286	—
S_6	1,620	2,40	4,728	—	8,906	—	10,983	—	12,911	—	16,248	—
S_7	1,888	1,29	5,622	—	10,623	—	13,098	—	15,371	—	19,275	—
S_8	2,241	0,57	6,787	—	12,861	—	15,859	—	18,552	—	23,073	—
CS	9,830	—	6,966	—	3,172	0,07	1,314	4,85	0,340	45,75	0,049	89,33
CS_2	0,070	85,45	0,052	88,54	0,078	83,77	0,117	76,26	0,388	40,96	1,265	5,43
ΣC_x	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	0,04
					Σp=0,1 атм							
S	12,015	—	9,137	—	5,288	0,005	3,388	0,41	2,579	2,64	2,448	3,57
S_2	2,082	8,29	1,955	11,11	1,792	16,13	1,776	16,73	2,434	3,68	3,694	0,21
S_3	3,484	0,33	3,932	0,12	4,536	0,03	4,941	0,01	6,189	—	8,260	—
S_4	4,651	0,02	5,943	—	7,645	—	8,609	—	10,514	—	13,445	—
S_5	4,280	0,05	6,443	—	9,276	—	10,812	—	13,378	—	17,141	—
S_6	4,530	0,03	7,727	—	11,907	—	14,126	—	17,427	—	22,075	—
S_7	5,283	0,01	9,121	—	14,124	—	16,765	—	20,639	—	26,073	—
CS	10,335	—	7,466	—	3,627	0,24	1,838	14,52	1,092	80,78	1,020	95,21
CS_2	1,040	91,27	1,052	88,77	1,087	83,60	1,165	68,33	1,893	12,80	3,206	0,62
ΣC_x	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	0,39
					Σp=0,01 атм							
S	12,514	—	9,637	—	5,789	0,02	3,963	1,09	3,510	3,09	3,445	3,46
S_2	3,080	8,33	2,954	11,11	2,794	16,06	2,925	11,86	4,298	0,50	5,687	0,02
S_3	4,981	0,10	5,432	0,04	6,039	0,01	6,664	—	8,984	—	11,251	—
CS	10,834	—	7,986	—	4,173	0,67	2,412	38,61	2,024	94,69	2,016	92,77
CS_2	2,039	91,56	2,051	88,85	2,080	83,25	2,314	48,44	3,756	1,72	5,200	0,01
ΣC_x	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	3,74

$Se_ж = Se_г$; $\Delta G^\circ_T = 226\,360 - 115{,}52T$ (494—958 K);

$C_{гр} = C_г$; $\Delta G^\circ_T = 719\,200 - 158{,}35T$ (500—1000 K);

$C_{гр} + Se_ж = CSe_г$; $\Delta G^\circ_T = 355\,480 - 156{,}16T$ (494—958 K);

$C_г + Se_г = CSe_г$; $\Delta G^\circ_T = -590\,080 + 117{,}71T$ (298—3000 K);

$1/2Se_2 = Se_г$; $\Delta G^\circ_T = 165\,960 - 55{,}14T$ (958—2500 K);

$C_{гр} = C_г$; $\Delta G^\circ_T = 718\,120 - 157{,}28T$ (1000—2500 K);

$C_{гр} + 1/2Se_2 = CSe_г$; $\Delta G^\circ_T = 294\,000 - 94{,}71T$ (958—2500 K);

Для энергии Гиббса образования CSe_2 получим:

$C_г + 2Se_г = CSe_{2(г)}$; $\Delta G^\circ_T = -928\,100 + 248{,}76T$ (298—3000 K);

$2Se_ж = 2Se_г$; $\Delta G^\circ_T = 452\,720 - 231{,}04T$ (494—958 K);

$C_{гр} = C_г$; $\Delta G^\circ_T = 719\,200 - 158{,}35T$ (500—1000 K);

$C_{гр} + 2Se_ж = CSe_{2(г)}$; $\Delta G^\circ_T = 243\,820 - 140{,}63T$ (494—958 K);

$C_г + 2Se_г = CSe_{2(г)}$; $\Delta G^\circ_T = -928\,100 + 248{,}76T$ (298—3000 K);

$Se_2 = 2Se_г$; $\Delta G^\circ_T = 331\,920 - 110{,}28T$ (958—2500 K);

$C_{гр} = C_г$; $\Delta G^\circ_T = 718\,120 - 157{,}28T$ (1000—2500 K);

$C_{гр} + Se_2 = CSe_{2(г)}$; $\Delta G^\circ_T = 121\,940 - 18{,}80T$ (958—2500 K).

В табл. 17.4 приведены термодинамические константы системы Se—C. Равновесные концентрации CSe и CSe_2 над системой Se—C при температурах ниже точки кипения селена $<0{,}001\%$. Результаты расчета состава газовой фазы над графитом при $\Sigma p = 1$ атм приведены в табл. 17.5.

Расчет проведен по уравнению, которое подобно уравнению (17.3) для системы S—C

$$\Sigma p = \left(1 + \frac{p^\circ_C}{K'_{CSe}}\right) p_{Se} + \left(\frac{1}{K'_{Se_2}} + \frac{p^\circ_C}{K'_{CSe_2}}\right) p^2_{Se} + \frac{1}{K'_{Se_3}} p^3_{Se} + $$

$$+ \frac{1}{K'_{Se_4}} \times p^4_{Se} + \frac{1}{K'_{Se_5}} p^5_{Se} + \frac{1}{K'_{Se_6}} p^6_{Se} + \frac{1}{K'_{Se_7}} p^7_{Se} + \frac{1}{K'_{Se_8}} p^8_{Se}. \quad (17.7)$$

Из табл. 17.5 следует, что селеноуглеродные газы CSe и CSe_2 образуются в небольших количествах лишь при повышенных температурах.

Для парциальных давлений CSe и CSe_2 над системой Se—C (газовая фаза при $\Sigma p = 1$ атм) получим:

$$\lg p_{CSe} = -15\,350/T + 4{,}867 \text{ (1000—2500 K)}; \quad (17.8)$$

$$\lg p_{CSe_2} = -6403/T + 0{,}841 \text{ (1000—2500 K)}. \quad (17.9)$$

В группе элементов кислород, сера, селен энергии атомизации уменьшаются: для моносоединений с углеродом — 1072, 710, 577 кДж/моль, а для дисоединений с углеродом — 1598, 1145, 906 кДж/моль. Для элементов этой группы, теллура и полония в соответствии с закономерностью следует ожидать дальнейшего уменьшения энергий атомизации их углеродных соединений. Учитывая, что температуры кипения элементов в рассматриваемой группе от кислорода к теллуру повышаются, вероятность образования углеродных соединений уменьшается. Таким образом, в системах Te—C и Po—C вероятность образования газообразных соединений вида CTe, CTe_2, CPo и CPo_2 невелика.

ТАБЛИЦА 17.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Se—C

Параметры	Температура, K					
	494	958	1000	1500	2000	2500
$-\lg p^\circ_{Se}$	17,900	6,308	—	—	—	—
$-\lg K'_{Se_2}$	29,333	12,337	11,577	5,798	2,909	1,175
$-\lg K'_{Se_3}$	44,775	17,539	16,321	7,061	2,434	−0,347
$-\lg K'_{Se_4}$	62,821	23,940	22,202	8,983	2,374	−1,592
$-\lg K'_{Se_5}$	83,771	30,563	28,184	10,092	1,046	−4,382
$-\lg K'_{Se_6}$	102,280	36,929	34,007	11,788	0,679	−5,987
$-\lg K'_{Se_7}$	119,865	42,848	39,404	13,220	0,128	−7,728
$-\lg K'_{Se_8}$	137,873	48,930	44,953	14,714	−0,406	−9,477
$-\lg K'_{CSe}$	56,241	26,023	24,672	14,399	9,262	6,180
$-\lg K'_{CSe_2}$	85,135	37,607	35,482	19,324	11,245	6,397
$-\lg p^\circ_C$	67,720	30,939	29,293	16,772	10,526	6,789

ТАБЛИЦА 17.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Se—C

Параметры	Температура, K				
	958	1000	1500	2000	2500
$-\lg p_{Se}$	6,308	5,862	2,905	1,467	0,664
$-\lg p_{Se_2}$	0,279	0,147	0,012	0,022	0,153
$-\lg p_{Se_3}$	1,385	1,265	1,654	1,970	2,339
$-\lg p_{Se_4}$	1,292	1,246	2,637	3,494	4,248
$-\lg p_{Se_5}$	0,977	1,126	4,433	6,289	—
$-\lg p_{Se_6}$	0,919	1,165	5,642	8,123	—
$-\lg p_{Se_7}$	1,308	1,630	7,115	10,141	—
$-\lg p_{Se_8}$	1,534	1,943	8,526	12,142	—
$-\lg p_{CSe}$	11,224	10,483	5,278	2,731	1,273
$-\lg p_{CSe_2}$	5,498	5,562	3,258	2,215	1,720
Объемный состав, %:					
Se	—	—	0,12	3,41	21,75
Se_2	57,01	71,18	97,37	94,69	70,52
Se_3	4,67	5,43	2,22	1,07	0,46
Se_4	5,53	5,61	0,23	0,03	0,01
Se_5	11,43	7,47	—	—	—
Se_6	13,06	6,83	—	—	—
Se_7	5,33	2,34	—	—	—
Se_8	3,17	1,14	—	—	—
CSe	—	—	—	0,19	5,35
CSe_2	—	$10^{-3,56}$	0,06	0,61	1,91

Глава 18

СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIIB С УГЛЕРОДОМ

Фтор, хлор, бром и йод образуют ряды газообразных соединений с углеродом. Термодинамические константы этих химических соединений приведены в работе [28] и в других изданиях [8, 19, 26 и др.].

1. СИСТЕМА F—C

Известен ряд газообразных соединений фтора [28]: CF, CF_2, CF_3, CF_4, C_2F, C_2F_2, C_2F_3, C_2F_4, C_2F_5 и C_2F_6. Стандартное состояние фтора — газ F_2. Температура плавления F_2 53,4 K, кипения 84,8 K. В табл. 18.1 приведены термодинамические константы фтора и его углеродных соединений.

Основным соединением фтора с углеродом является CF_4. Изменение энергии Гиббса образования этого соединения из компонентов в стандартных состояниях по реакции $C_{гр} + 2F_2 = CF_{4(г)}$ [26]:

$$\Delta G^{\circ}_T = -993\,200 + 151{,}50T \ (298-2273\ \text{K}). \qquad (18.1)$$

В качестве примера рассмотрим газовую фазу, состоящую из фторидов углерода при 3000 K. Выражая компоненты газовой фазы через константы атомизации и p_F для условий равновесия с углеродом получим уравнение:

$$10^{-2{,}501} p_F^6 + 10^{-2{,}592} p_F^6 + 10^{0{,}76} p_F^4 + 10^{-0{,}0381} p_F^3 + 10^{1{,}037} p_F^2 + \\ + 10^{0{,}076} p_F = 1.$$

Решая уравнение (18.1), получим следующий состав газовой фазы:

Компоненты, i	F	F_2	CF	CF_2	CF_3	CF_4
$-\lg p_i$	0,605	5,016	1,350	0,460	1,854	1,660
i, %	24,83	—	4,46	34,65	1,40	2,19
Компоненты, i	C_2F	C_2F_2	C_2F_3	C_2F_4	C_2F_5	C_2F_6
$-\lg p_i$	2,601	0,488	4,442	4,469	5,617	6,131
i, %	0,25	32,53	—	—	—	—

Соотношение суммарных содержаний фтора и углерода в газовой фазе {F/C} равно 1,63. Это величина значительно меньше 4 (значения, характерного для CF_4). Следовательно, предположение о том, что в продуктах диссоциации выделяется графит, не подтверждается результатами расчета. Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию CF_4. Балансовое уравнение имеет вид:

$$p_F + 2p_{F_2} = 4p_C + 8p_{C_2} + 12p_{C_3} + 3p_{CF} + 2p_{CF_2} + p_{CF_3} + \\ + 7p_{C_2F} + 6p_{C_2F_2} + 5p_{C_2F_3} + 4p_{C_2F_4} + 3p_{C_2F_5} + 2p_{C_2F_6}. \qquad (18.2)$$

Слагаемыми C, C_2, C_3, C_4, C_5 и F_2 пренебрегаем. Давление углерода в газовой фазе выразим через константу атомизации K'_{CF_4} и p_{CF_4}. Последнюю величину задаем, т. е. $p_C = K'_{CF_4} p_{CF_4}/p_F^4 = A/p_F^4$. Давление p_{CF_4} задаем, решая систему должны получить $\Sigma p = 1$ атм или любую другую величину. После подстановки p_C в уравнение (18.2) получим:

$$p_F^8 = \frac{7A^2}{K'_{C_2F}} + \frac{6A^2}{K'_{C_2F_2}} p_F + \frac{3A}{K'_{CF}} p_F^4 + \frac{2A}{K'_{CF_2}} p_F^5 + \frac{A}{K'_{CF_3}} p_F^6. \qquad (18.3)$$

ТАБЛИЦА 18.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ФТОРА И ЕГО УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [28]

Параметры	Температура, K							
	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000
$-\lg K'_{F_2}$	−21,820	−10,5237	−2,0229	0,8647	2,3260	3,2107	3,8055	4,5613
$-\lg K'_{CF}$	91,2879	52,1728	23,1216	13,3760	8,4810	5,5324	3,5594	1,0799
$-\lg K'_{CF_2}$	172,6538	97,8627	42,3451	23,7470	14,4178	8,8052	5,0544	0,3521
$-\lg K'_{CF_3}$	230,6678	129,5529	54,5203	29,4195	16,8499	9,3013	4,2655	−2,0353
$-\lg K'_{CF_4}$	316,9274	177,5272	74,1564	39,6150	22,3367	11,9716	5,0644	−3,5638
$-\lg K'_{C_2F}$	190,2965	108,2192	47,3718	27,0182	16,8238	10,7002	6,6137	1,4926
$-\lg K'_{C_2F_2}$	284,2213	161,2487	70,1755	29,7572	24,5421	15,4146	9,3317	1,7308
$-\lg K'_{C_2F_3}$	306,9845	172,4066	72,6296	39,2860	22,6053	12,5978	5,9280	−2,4067
$-\lg K'_{C_2F_4}$	388,3005	217,5629	91,0353	48,7829	27,6596	14,9953	6,5606	−3,9682
$-\lg K'_{C_2F_5}$	436,1797	243,7752	101,1938	53,5594	29,7897	15,5224	6,0179	−5,8479
$-\lg K'_{C_2F_6}$	521,1502	290,6835	119,9594	62,9922	34,5260	17,4672	6,1089	−8,0599
$-\lg p^{\circ}_C$	117,6033	66,8579	29,2932	16,7723	10,5259	6,7875	4,3047	1,2247

В уравнении (18.3) дополнительно не учтены C_2F_3, C_2F_4, C_2F_5 и C_2F_6, концентрации которых, как следует из приведенных выше данных, существенно меньше учтенных. Принимая $p_{CF_4} = 0,1$ для 3000 К, получим:

$$p_F^8 = 10^{-4,67} + 10^{-2,02}\, p_F^4 + 10^{-0,71}\, p_F^5 + 10^{-1,80}\, p_F^5. \qquad (18.4)$$

Результаты расчетов по уравнению (18.3) для температур 1000, 1500, 2000, 3000 и 4000 К приведены в табл. 18.2.

Из табл. 18.2 следует, что диссоциация CF_4 при 1000—4000 К протекает без образования конденсированной фазы углерода, так как активность углерода <1. Для активности углерода в продуктах диссоциации при $\Sigma p = 1$ атм получим следующие уравнения:

$$\lg a_C = -11\,316/T + 3,789\ (1000\text{—}2000\text{К});$$

$$\lg a_C = -5160/T + 0,711\ (2000\text{—}3000\ \text{К}). \qquad (18.5)$$

ТАБЛИЦА 18.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ F—C ПРИ Σp=1атм

Параметры	Температура, К				
	1000	1500	2000	3000	4000
$-\lg p_F$	9,334	4,996	2,488	0,187	0,100
$-\lg p_{F_2}$	—	10,857	—	4,180	4,761
$-\lg p_{CF}$	—	10,891	—	1,942	0,855
$-\lg p_{CF_2}$	13,143	5,876	2,953	0,634	1,683
$-\lg p_{CF_3}$	10,302	5,199	3,009	1,609	4,170
$-\lg p_{CF_4}$	0,000	0,000	0,010	0,998	5,799
$-\lg p_{C_2F}$	—	17,240	—	4,201	2,707
$-\lg p_{C_2F_2}$	—	9,497	5,224	1,670	2,139
$-\lg p_{C_2F_6}$	9,685	6,246	5,192	5,650	12,330
$-\lg p_C$	36,820	19,631	12,395	5,314	1,835
$-\lg a_C$	7,527	2,859	1,869	1,011	0,63
α	$4,63 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	0,756	1,00
Объемный состав, %:					
F	64,4	55,11	60	62,49	79,75
CF	—	—	—	1,10	14,02
CF_2	0,01	7,26	21,3	22,33	2,08
CF_3	6,93	34,53	18,3	23,6	0,01
CF_4	100*	100*	97,7*	9,66	—
C_2F	—	—	—	0,006	0,20
C_2F_2	—	—	0,11	2,05	0,73
C_2F_6	28,7	3,10	0,12	—	—
C	—	—	—	—	1,47
C_2	—	—	—	—	0,60
C_3	—	—	—	—	1,13

* Для температур 1000, 1500 и 2000 К состав газовой фазы рассчитан на 100% для продуктов диссоциации (без учета CF_4).

При 1000 К основными реакциями диссоциации CF_4 являются: 1) $2CF_{4(г)} = C_2F_{6(г)} + 2F_г$; 2) $CF_{4(г)} = CF_{3(г)} + F_г$. При 1500 К доля реакции 1 уменьшается, доля реакции 2 увеличивается и усиливается реакция 3) $CF_{4(г)} = CF_{2(г)} + 2F_г$. Реакция 3 усиливается вплоть до 3000 К. Степень разложения $CF_{4(г)}$ остается малой вплоть до 2000 К.

При 3000 К, кроме указанных компонентов, в продуктах диссоциации $CF_{4(г)}$ появляются газы CF, C_2F_2 и C_2F и степень разложения $CF_{4(г)}$ достигает 75%. При 4000 К $CF_{4(г)}$ полностью диссоциирует с образованием газов CF, CF_2, C, C_3, C_2F_2. Расчет состава газовой фазы при 3000 и 4000 К затруднен необходимостью предварительной оценки парциального давления CF_4 в продуктах диссоциации, которая определяется методом последовательных приближений с учетом того, что активность углерода <1, концентрация атомарного фтора в газовой фазе при полной диссоциации близка к 80% и с учетом константы атомизации CF_4. Как видно из результатов расчета для 4000 К (см. табл. 18.2), в балансовом уравнении необходимо дополнительно учитывать чисто углеродные компоненты газовой фазы C, C_3 и C_2, которые при более низких температурах в балансовом уравнении не учитывают.

Как следует из приведенных выше данных, компоненты газовой фазы C_2F_3, C_2F_4 и C_2F_5 в заметных количествах в системе при Σp=1 атм не образуются.

2. СИСТЕМА Cl—C

Термодинамические константы газообразных соединений хлора с углеродом приведены в табл. 18.3.

Тетрахлорид углерода CCl_4 при 298 К находится в жидком состоянии. Температура кипения CCl_4 составляет 350 К. Для насыщенного пара CCl_4 по данным [25] получим:

$$\lg p^\circ_{CCl_4} = -1653/T + 4,724. \qquad (18.6)$$

При 298 К $\lg p^\circ_{CCl_4} = -0,820$ (0,151 атм, 115 мм рт. ст.). Предварительный анализ диссоциации CCl_4 показал, что основными, практически единственными, продуктами диссоциации CCL_4 при 298 К являются Cl_2 и C_2Cl_6, т. е. диссоциация протекает по реакции $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$. Отсюда балансовое уравнение получим:

$$p_{Cl_2} = p_{C_2Cl_6} = (K'_{CCl_4}\, p^\circ_{CCl_4})^2 / K'_{Cl_2}\, K'_{C_2Cl_6}\, p_{Cl_2};$$

$$p_{Cl_2} = K'_{CCl_4}\, p^\circ_{CCl_4} / (K'_{Cl_2}\, K'_{C_2Cl_6})^{1/2}. \qquad (18.7)$$

Для 298 К, используя константы табл. 18.3 по уравнению (18.7), получим:

$$\lg p_{Cl_2} = -5,101;\ \lg p_{Cl} = -21,002;\ \lg p_C = -117,536;$$

$$\lg p^\circ_C = -117,603.$$

Активность углерода в продуктах диссоциации (с точностью значений термодинамических констант) равна 1 и, следовательно, реакция диссоциации уже при 298 К термодинамически возможна с образованием конденсированной фазы графита. При этом $\lg p_{Cl_2} = -5,067$ и $\lg p_{C_2Cl_6} = -5,134$ приблизительно равны. Стандартная энергия Гиббса образования CCl_4 при 298 К составляет —57 857 Дж/моль $CCl_{4(ж)}$ и —53 166 Дж/моль $CCl_{4(г)}$.

При температуре кипения CCl_4, равной 350 К, расчет по уравнению (18.7) дает $a_C > 1$. Следовательно, диссоциация CCl_4 протекает с образованием конденсированной фазы углерода и для p_{Cl} получим

$$\lg p_{Cl} = \frac{1}{4}\,(\lg K'_{CCl_4} + \lg p^\circ_{CCl_4}) - \frac{1}{4}\lg p^\circ_C,$$

$$\lg p_{Cl} = -17,0095;\ \lg p_{Cl_2} = -3,434;\ \lg p_{C_2Cl_6} = -3,615.$$

ТАБЛИЦА 18.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА С УГЛЕРОДОМ [28]

Параметры	Температура, К							
	298	350	500	658	1000	1500	2000	3000
$-\lg K'_{Cl_2}$	36,9034	30,585	19,6880	13,451	6,8257	2,4697	0,2660	−1,9617
$-\lg K'_{CCl}$	64,6475	54,285	36,4106	26,327	15,4183	8,3625	4,8127	1,2379
$-\lg K'_{CCl_2}$	116,7641	97,704	64,8219	46,297	26,2485	13,3068	6,8059	0,2728
$-\lg K'_{CCl_3}$	156,8534	130,840	85,9631	60,703	33,3646	15,7560	6,9326	−1,9067
$-\lg K'_{CCl_4}$	200,7242	167,003	108,8311	76,127	40,7329	17,9771	6,5937	−4,7837
$-\lg K'_{C_2Cl}$	173,3059	145,744	98,1984	71,459	42,5204	23,8924	14,5608	5,2132
$-\lg K'_{C_2Cl_2}$	239,0326	200,684	134,5296	97,371	57,1555	31,3035	18,3709	5,4432
$-\lg K'_{C_2Cl_3}$	256,2918	214,527	142,4775	101,967	58,1258	29,9362	15,8326	1,7317
$-\lg K'_{C_2Cl_4}$	304,8557	254,712	168,2133	119,604	66,9943	33,1691	16,3006	−0,5711
$-\lg K'_{C_2Cl_5}$	311,6205	260,278	169,9854	119,635	65,1424	30,1579	12,6707	−4,6840
$-\lg K'_{C_2Cl_6}$	355,9838	296,372	192,9528	135,009	72,2970	32,0713	11,9927	−8,0162
$-\lg p^\circ_C$	117,6033	98,965	66,8570	48,723	29,2932	16,7723	10,5259	4,3047

Степень диссоциации составляет $\alpha = 6{,}1 \cdot 10^{-4}$, $\Delta G^\circ_{350\,K} = -46\,023$ Дж/моль. При 500 К и суммарном давлении газовой фазы 1 атм $p_{CCl_4} = 0{,}951$ атм, $\alpha = 0{,}0253$; $\lg p_{Cl_2} = -1{,}310$; $\Delta G^\circ_{500K} = -25\,081$ Дж/моль. При 658 К $\lg p_{Cl_2} = -0{,}487$; $p_{CCl_4} = 0{,}673$, $\lg K = \lg(p_{CCl_4}/p^2_{Cl_2}) = 0{,}804$, $\Delta G^\circ_{658K} = -10\,125$ Дж/моль. При 1000 К $\lg p_{Cl_2} = -0{,}0026$; $\lg p_{CCl_4} = -2{,}217$ и $\lg p_{Cl} = -3{,}414$ (другие компоненты газовой фазы присутствуют в значительно меньших количествах). $\alpha = 0{,}988$, $\lg K = -2{,}212$ и $\Delta G^\circ_{1000\,K} = 42\,350$ Дж/моль. При 2000 К CCl_4 диссоциирует на $C_{гр}$ и атомарный и молекулярный хлор по реакциям $CCl_4 = C_{гр} + 4Cl$ и $CCl_4 = C_{гр} + 2Cl_2$. Концентрация CCl_4 очень мала, $\lg p_{CCl_4} = -5{,}090$; $Cl = 51{,}3\%$; $Cl_2 = 49{,}6\%$. Из соединений хлора с углеродом максимальное содержание C_2Cl_2 составляет 0,06%. Энергия Гиббса образования CCl_4 из компонентов в стандартных состояниях при 2000 К положительна и равна 170 900 Дж/моль. Для энергии Гиббса образования CCl_4 из компонентов в стандартных состояниях получим:

T, К	298—350	350—1000	1000—2000
ΔG°_T	$-125910+228{,}24T$	$-93580+135{,}93T$	$-86200+128{,}55T$

Туркдоган [26] приводит уравнение: $\Delta G^\circ_T = -84\,935 + 129{,}24T$ (298—2273 К), которое хорошо согласуется с этими данными для интервала 1000—2000 К и существенно расходится для температур <1000 К. Однако при пониженных температурах система CCl_4—Cl_2—C содержит комплекс хлоридов углерода и атомарный хлор.

3. СИСТЕМА Br—C

В системе Br—C известны газообразные соединения: CBr, CBr_2, CBr_3 и CBr_4. Соединение CBr_4 существует и в конденсированном состоянии. В работе [25] приведены температуры сублимации 454 К и испарения 463 К. Тепловой эффект испарения составляет 38 075 Дж/моль. Отсюда для ΔG°_T получим: $\Delta G^\circ_{T,исп} = 38\,075 - 82{,}23T$. Температура плавления CBr_4 составляет 366,75 К, $\Delta H_{пл} = 3975$ Дж/моль, $\Delta G_{пл} = 3975 - 10{,}84T$. Для сублимации CBr_4 при ≤366,75 К получим $\Delta G^\circ_s = 42\,050 - 93{,}07T$. Стандартная энергия Гиббса образования CBr_4 из компонентов в стандартных состояниях, по данным [25], составляет:

$$\Delta G^\circ_T = 83\,680 - 47{,}56T. \qquad (18.8)$$

Для кристаллического CBr_4 энергия Гиббса определяется выражением:

$$\Delta G^\circ_T = 41\,630 + 45{,}50T. \qquad (18.9)$$

Термодинамические константы газообразных соединений системы Br—C приведены в табл. 18.4 [28]. Давление насыщенного пара Br_2 вычислено по данным [12]: $\lg p^\circ_{Br_2} = -1706/T + 5{,}155$.

По данным табл. 18.4, используя константы атомизации CBr_4, Br_2 и C, вычислим энергию Гиббса образования CBr_4, газообразного, жидкого и кристаллического из компонентов в стандартных состояниях.

$$CBr_{4(г)};\ \Delta G^\circ_T = 124\,300 - 61{,}92T\ (298—331\ К);$$
$$CBr_{4(г)};\ \Delta G^\circ_T = 58\,980 + 135{,}48T\ (331—500\ К);$$
$$CBr_{4(ж)};\ \Delta G^\circ_T = 86\,236 + 20{,}29T\ (298—367\ К); \qquad (18.10)$$
$$CBr_{4(кр)};\ \Delta G^\circ_T = 82\,260 + 31{,}13T\ (298—367\ К).$$

Из этих данных, как и из уравнения (18.9), следует, что конденсированное состояние CBr_4 является метастабильным. Стабильно может существовать лишь газообразный CBr_4.

ТАБЛИЦА 18.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Br—C

Параметры	Температура, К							Библиографический источник
	298	331	463	500	1000	1500	2000	
$-\lg p^{\circ}_{Br_2}$	0,568	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00	[12]
$-\lg K'_{Br_2}$	28,3227	24,962	16,268	14,6560	4,4885	1,0546	—0,6892	[28]
$-\lg K'_{CBr}$	54,0939	48,208	32,975	30,1472	12,3835	6,4211	3,4181	[28]
$-\lg K'_{CBr_2}$	94,3118	83,799	56,593	51,5441	19,8283	9,1962	3,8476	[28]
$-\lg K'_{CBr_3}$	124,9858	110,757	73,942	67,1107	24,2522	9,9272	2,7413	[28]
$-\lg K'_{CBr_4}$	156,8218	138,654	91,644	82,9210	28,2882	10,0708	0,9510	[28]
$-\lg p^{\circ}_{C}$	117,6033	105,127	72,846	66,8570	29,2932	16,7723	10,5259	[28]
$-\lg p^{\circ}_{CBr_4}$	2,377	1,715	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	[28]

Стандартная энергия Гиббса образования $CBr_{4(г)}$ для реакции $C_{гр} + 2Br_{2(ж)} = CBr_{4(г)}$, по данным [25], $\Delta G^{\circ}_T = 83\,680 - 47{,}56T$ (298—331 К) и по табл. 18.4 [12] $\Delta G^{\circ}_T = 124\,300 - 61{,}92T$ (298—331 К) существенно различается. Однако общее заключение не изменяется. Бромид углерода $CBr_{4(г)}$ образуется при положительной энергии Гиббса, т. е. давления насыщенного пара CBr_4 при этих температурах существенно меньше 1 атм.

4. СИСТЕМА I—C

Температура плавления иода составляет 386,75 К, температура кипения (испарения в виде I_2) 458,65 К [25].

Для давления паров иода получены уравнения:

$$\lg p^{\circ}_{I_2} = -3137/T + 7{,}129\ (298\text{—}386{,}75\ К);\quad \Delta G^{\circ}_T = 60\,050 - 136{,}49T;$$

$$\lg p^{\circ}_{I_2} = -2420/T + 5{,}277\ (386{,}75\text{—}458{,}65\ К);\quad \Delta G^{\circ}_T = 46\,333 - 101{,}03T.$$

Температура плавления соединения CI_4 444 К, а C_2I_4 — 466 К и $\Delta H_{f,298}(C_2I_4) = 307{,}1$ кДж/моль. Термодинамические константы системы I—C приведены в табл. 18.5.

Изменение энергии Гиббса $CI_{4(г)}$ в стандартном состоянии по табл. 18.5 составляет:

$$\Delta G^{\circ}_T = 307\,890 - 223{,}26T\ (298\text{—}386{,}75\ К);$$

$$\Delta G^{\circ}_T = 220\,890 + 121{,}63T\ (500\text{—}1500\ К).$$

По данным [25], $\Delta G^{\circ}_T = 306\,690 - 153{,}64T$ (298—386,75 К).

Тепловые эффекты совпадают, но имеется существенное различие в значениях энтропии. Однако $\Delta G^{\circ}_{f,T}$ в рассматриваемых интервалах температуры положительная величина, что свидетельствует о том, что $p_{CI_4} \ll 1$ атм.

Кроме того, указывается [25], что в данной системе образуются соединения C_2I_2 и C_2I_4 в газообразном и C_2I_4 в конденсированном состоянии. Однако данные для термодинамической оценки этих соединений отсутствуют.

* * *

Таким образом, термодинамический анализ показал, что химические соединения с углеродом в конденсированном состоянии образуют все элементы групп I—VIIA, в том числе все лантаноиды и, по-видимому, актиноиды, хотя по многим актиноидам термодинамические константы неизвестны. Отсутствуют данные и о карбидах франция, радия, технеция и рения.

Щелочные элементы образуют многочисленные композиции в кристаллическом состоянии и не обнаруживают химических соединений в газообразном состоянии, по-видимому, вследствие различия испаряемости компонентов и недостаточности сведений об энергии атомизации газообразных молекул щелочных элементов с углеродом.

Щелочноземельные элементы образуют карбиды вида MeC_2 в кристаллическом состоянии. Газообразные соединения этих элементов также не обнаружены, по-видимому, по той же причине, что и для элементов группы IA. Наиболее вероятно образование газообразных элементов в этой группе для бериллия и бария.

ТАБЛИЦА 18.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ I—C [28]

Параметры	Температура, К					
	298	386,75	458,65	500	1000	1500
$-\lg p^{\circ}_{I_2}$	3,391	0,981	0,00	0,00	0,00	0,00
$-\lg K'_{I_2}$	21,2086	15,129	11,922	10,4953	2,5172	—0,1746
$-\lg K'_{CI}$	39,2752	29,098	23,730	21,3423	8,0500	3,5925
$-\lg K'_{CI_2}$	69,6646	51,097	41,302	36,9456	12,6663	4,5254
$-\lg K'_{CI_3}$	92,8308	67,475	54,098	48,1461	15,0576	4,0093
$-\lg K'_{CI_4}$	115,2691	82,993	65,967	58,3935	16,3757	2,3905
$-\lg p^{\circ}_{C}$	117,6033	88,805	73,614	66,857	29,2932	16,7723

Элементы группы IIIA, а также все лантаноиды и, вероятно, актиноиды образуют карбиды в кристаллическом состоянии и газообразные соединения с углеродом. При этом многие из лантаноидов образуют серии газообразных молекул вида MeC, MeC_2 и MeC_4.

В группе IVA для титана обнаружена та же серия газообразных молекул TiC, TiC_2 и TiC_4. Для гафния установлено газообразное соединение HfC. Для циркония данные о газообразных соединениях в литературе отсутствуют. Предположительно оценена энергия атомизации и константа атомизации газообразного соединения ZrC.

В группе VA ванадий, подобно титану, образует газообразные соединения VC, VC_2 и VC_4; для ниобия и тантала газообразные соединения с углеродом не обнаружены.

В группе VIA для хрома наряду с карбидом в кристаллическом состоянии установлено газообразное соединение CrC_2; для молибдена и вольфрама установлены только карбиды в кристаллическом состоянии.

В группе VIIA карбиды в кристаллическом состоянии исследованы только для марганца, для технеция и рения высказывается вероятность

образования карбидов в кристаллическом состоянии, однако термодинамические данные отсутствуют. Газообразные соединения элементов этой группы с углеродом, по-видимому, не образуются.

В группе VIIIA образование карбидов в метастабильных состояниях установлено только для триады железа (Fe, Ni, Co). Газообразных соединений элементов для этой триады с углеродом не обнаружено. Для двух других триад: рутений, родий, палладий и осмий, иридий, платина карбиды в метастабильном и конденсированном состоянии получены для рутения и родия при сверхнизких температурах. Газообразные соединения с углеродом прогнозируются для всех платиноидов. Расчеты показали, что над указанными системами при высоких температурах процессы образования газообразных соединений платиноидов получают существенное развитие.

Элементы группы меди (Cu, Ag, Au) и цинка (Zn, Cd, Hg) ни газообразных, ни конденсированных стабильных соединений с углеродом не образуют. Однако химическим способом удается выделить метастабильные фазы карбидов цинка (ZnC_2) и ртути (HgC_2).

В группе IIIB бор и алюминий образуют и карбиды, и газообразные соединения с углеродом, однако галлий, индий и таллий ни тех, ни других не образуют.

В группе IVB углерод образует карбид кремния, и установлен ряд газообразных соединений кремния с углеродом. Однако с германием углерод образует только газообразные химические соединения, а для олова и свинца ни кристаллических, ни газообразных соединений не установлено.

В системе N—C установлено образование ряда химических газообразных соединений, однако процессы их образования протекают лишь при высоких температурах. Углерод образует и газообразное химическое соединение CP с фосфором и не образует соединений с другими элементами группы VB: мышьяком, сурьмой и висмутом.

С элементами группы VIB углерод образует газообразные соединения вида CMe и CMe_2 с кислородом, серой и селеном и не образует с теллуром и полонием.

Элементы группы VIIB образуют газообразные химические соединения с углеродом, некоторые из которых при умеренно низких температурах существуют и в конденсированном состоянии.

Существенным моментом термодинамического анализа карбидов, проведенного выше, было выявление наиболее термодинамически стабильных систем, переход которых из конденсированного состояния в газообразное происходит без изменения состава конденсированной фазы — конгруэнтно.

Карбиды щелочных и щелочноземельных элементов не имеют азеотропных составов и испаряются с потерей металлического компонента.

Элементы группы IIIA и лантаноиды, кроме самария, европия, тулия и иттербия, при высоких температурах испаряются конгруэнтно. Однако для большей части лантаноидов наинизшие температуры, при которых испарение карбидов приобретает конгруэнтный характер, выше температур плавления карбидов. Исключением из этого являются карбиды лютеция (LuC_2), празеодима (PrC_2), церия (CeC_2), возможно, лантана, иттрия и гадолиния. Другие карбиды этой группы имеют температуры начала конгруэнтного испарения в интервале 3000—3900 К.

В группе актиноидов карбид ThC_2 конгруэнтно испаряется в широком интервале температур. В системе U—C в интервале 1870—2150 К конгруэнтно испаряется карбид UC_{2-x}; при высоких температурах UC_y. Карбиды плутония не имеют конгруэнтных составов.

В группе IVA карбид титана TiC конгруэнтно испаряется при температурах >2490 К; карбиды циркония и гафния испаряются конгруэнтно в широком интервале температур.

В группе VA карбид VC приобретает конгруэнтность только из расплавов при температурах >3000 К; конгруэнтен в широком интервале температур NbC. Однако Ta_2C конгруэнтно испаряется лишь при температурах <3700 К.

В группе VIA карбиды хрома не имеют конгруэнтных составов и испаряются с потерей хрома. В системе Mo—C при температурах >1500 К конгруэнтен Mo_2C, а в системе W—C W_2C — >3000 К.

В группах VIIA и VIIIA конгруэнтно испаряющиеся карбиды отсутствуют.

Из числа конгруэнтных карбидов следует отметить карбид бора B_4C, который, по нашим расчетам, конгруэнтно испаряется при температурах >2600 К, и карбид кремния SiC, который конгруэнтно испаряется при температурах >2850 К. Эти температуры несколько ниже их температур плавления.

Таким образом, к наиболее стойким карбидам, переход которых из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным в широком интервале температур, относятся HfC, NbC, ZrC, Ta_2C и ThC_2; температуры плавления этих карбидов соответственно равны: 4163, 3886, 3803, 3603 и 2928 К.

Глава 19

СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С АЗОТОМ

Константы атомизации азотных молекул N_2 приведены в табл. 19.1.

ТАБЛИЦА 19.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ N_2 ПО ДАННЫМ [28]

T, К	$-\lg K'_{N_2}$	T, К	$-\lg K'_{N_2}$	T, К	$-\lg K'_{N_2}$	T, К	$\lg K'_{N_2}$
289,15	159,6203	2500	13,0754	4700	3,6167	7600	0,5765
300	158,5990	2600	12,3016	4800	3,3908	7800	0,7552
400	117,4236	2700	11,5848	4900	3,1740	8000	0,9256
500	92,6859	2800	10,9188	5000	2,9656	8200	1,0882
600	76,1730	2900	10,2985	5100	2,7652	8400	1,2436
700	64,3638	3000	9,7192	5200	2,5723	8600	1,3923
800	55,4968	3100	9,1770	5300	2,3866	8800	1,5347
900	48,5928	3200	8,6685	5400	2,2075	9000	1,6713
1000	43,0641	3300	8,1905	5500	2,0347	9200	1,8023
1100	38,5363	3400	7,7404	5600	1,8680	9400	1,9281
1200	34,7599	3500	7,3158	5700	1,7069	9600	2,0490
1300	31,5619	3600	6,9146	5800	1,5512	9800	2,1654
1400	28,8186	3700	6,5348	5900	1,4006	10 000	2,2774
1500	26,4393	3800	6,1749	6000	1,2547	10 500	2,5400
1600	24,3559	3900	5,8331	6200	0,9768	11 000	2,7800
1700	22,5164	4000	5,5083	6400	0,7154	11 500	3,0003
1800	20,8802	4100	5,1992	6600	0,4693	12 000	3,2028
1900	19,4154	4200	4,9045	6800	0,2369	12 500	3,3896
2000	18,0962	4300	4,6234	7000	0,0171	13 000	3,5622
2100	16,9020	4400	4,3549	7200	—0,1911		
2200	15,8157	4500	4,0981	7400	—0,3887		
2300	14,8233	4600	3,8523				
2400	13,9132						

Водород с азотом образует химические соединения: NH, NH_2, NH_3, N_2H_2, N_2H_4 и HN_3. Кроме того, образуются аналоги по составу N_2H_2: транс-N_2H_2, цис-N_2H_2 и 1,1-N_2H_2. Однако последние имеют меньшие энер-

ТАБЛИЦА 19.2

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ N_2—H_2 [28]

Параметры	Температура, К 298	500	700	1000	1300	1500	2000	2500	3000
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	92,689	64,364	43,064	31,562	26,439	18,096	13,075	9,719
$-\lg K'_{H_2}$	71,231	40,321	27,200	17,293	11,917	9,514	5,582	3,204	1,608
$-\lg K'_{NH}$	57,104	31,150	21,543	13,524	9,169	7,220	4,033	2,104	0,811
$-\lg K'_{NH_2}$	116,112	65,118	43,434	27,044	18,149	14,174	7,681	3,763	1,140
$-\lg K'_{NH_3}$	189,537	106,333	70,961	44,245	29,758	23,290	12,733	6,369	2,113
$-\lg K'_{N_2H_2}$	188,310	105,325	70,053	43,434	29,024	22,602	12,151	5,882	1,170
$-\lg K'_{N_2H_4}$	272,215	151,995	100,043	60,835	39,602	30,131	14,693	5,399	−0,809
$-\lg K'_{HN_3}$	217,621	122,493	82,162	51,794	35,382	28,075	16,175	9,020	4,244
$-\lg K'_{N_3}$	159,688	90,093	60,604	38,417	26,439	21,107	12,432	7,220	3,742
$-\lg K'_{N_2H_2\text{-транс}}$	188,310	105,325	70,052	43,428	29,007	22,540	12,086	5,770	1,550
$-\lg K'_{N_2H_2\text{-цис}}$	182,004	101,570	67,376	41,5	27,580	21,342	11,172	5,048	0,955
$-\lg K'_{N_2H_2\text{-}1,1}$	176,194	98,319	65,211	40,216	26,674	20,632	10,778	4,842	0,874

гии атомизации [7], поэтому анализ газовой фазы N_2—H_2 можно проводить без их учета. В системе N_2—H_2, кроме соединений азота с водородом, очевидно, необходимо учитывать однородные компоненты: H_2, H, N_2, N и N_3. Константы атомизации компонентов системы N_2—H_2 приведены в табл. 19.2.

Для констант атомизации азота получены следующие уравнения:

T, К	298—1000	1000—2000
$\lg K'_{N_2}$	$-49\,514/T+6{,}450$	$-49\,936/T+6{,}872$
T, К	2000—3000	3000—4000
$\lg K'_{N_2}$	$-50\,262/T+7{,}035$	$-50\,531/T+7{,}124$
T, К	4000—10 000	10 000—20 000
$\lg K'_{N_2}$	$-51\,905/T+7{,}468$	$-55\,336/T+7{,}809$ (19.1)

При расчетах состава газовой фазы необходимо решить два уравнения:

$$\Sigma p=p_{H_2}+p_H+p_{N_2}+p_N+p_{NH}+p_{NH_2}+p_{NH_3}+p_{N_2H_2}+p_{N_2H_4}+p_{HN_3}+p_{N_3};$$
$$\Sigma p_H=3\Sigma p_N. \qquad (19.2)$$

При производстве аммиака NH_3 используется повышенное давление.

Подставляя константы и выражая компоненты газовой фазы через p_N и p_H, получим:

$$\Sigma p=\frac{1}{K'_{H_2}}p_H^2+p_H+\frac{1}{K'_{N_2}}p_N^2+p_N+\frac{p_Np_H}{K'_{NH}}+\frac{p_Np_H^2}{K'_{NH_2}}+\frac{p_Np_H^3}{K'_{NH_3}}+\frac{p_N^2p_H^2}{K'_{N_2H_2}}+\frac{p_N^2p_H^4}{K'_{N_2H_4}}+\frac{p_N^3p_H}{K'_{HN_3}}+\frac{p_N^3}{K'_{N_3}}; \qquad (19.3)$$

$$\Sigma p=p_H\left(1+\frac{p_N}{K'_{NH}}+\frac{p_N^3}{K'_{HN_3}}\right)+p_H^2\left(\frac{1}{K'_{H_2}}+\frac{p_N}{K'_{NH_2}}+\frac{p_N^2}{K'_{N_2H_2}}\right)+p_H^3\frac{p_N}{K'_{NH_3}}+p_H^4\frac{p_N^2}{K'_{N_2H_4}}+p_N\left(1+\frac{p_N}{K'_{N_2}}+\frac{p_N^2}{K'_{N_3}}\right); \qquad (19.4)$$

$$p_H\left(1+\frac{2p_H}{K'_{H_2}}\right)=p_N\left(3+\frac{2p_H}{K'_{NH}}\right)+p_N^2\left(\frac{6}{K'_{N_2}}+\frac{4p_H^2}{K'_{N_2H_2}}\right)+p_N^3\left(\frac{9}{K'_{N_3}}+\frac{8p_H}{K'_{HN_3}}\right). \qquad (19.5)$$

Решение этой системы возможно с использованием ЭВМ методом итераций. Однако, учитывая, что при относительно невысоких давлениях (до 10^3 атм) основными компонентами газовой фазы будут N_2, H_2 и NH_3, получим:

$$\Sigma p=\frac{1}{K'_{H_2}}p_H^2+\frac{1}{K'_{N_2}}p_N^2+\frac{1}{K'_{NH_3}}p_Np_H^3; \qquad (19.6)$$

$$p_H^2/K'_{H_2}=3p_N^2/K'_{N_2}. \qquad (19.7)$$

В результате совместного решения уравнений (19.6) и (19.7) получим:

$$5{,}196K_{H_2}^{1,5}K_{N_2}^{0,5}p_{N_2}^{2}/K'_{NH_3}+p_{N_2}-\Sigma p=0. \quad (19.8)$$

Введем обозначение $K_{H_2}^{1,5}K_{N_2}^{0,5}/K'_{NH_3}=A$. Константа A представляет собой константу диссоциации NH_3 по реакции $NH_3=\frac{1}{2}N_2+1{,}5H_2$. Изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях, по данным [19] и [26], выражено уравнениями:

$$\Delta G^{\circ}_{T,f}=-53\,723+116{,}52T \ (298\text{—}2273\ \text{К});$$

$$\lg K=\lg(p_{NH_3}/p_{N_2}^{1/2}p_{H_2}^{1,5})=2806/T-6{,}086. \quad (19.9)$$

Как видно из табл. 19.3, константы A, рассчитанные по энергиям атомизации, удовлетворительно согласуются с данными [19] для K, за исключением комнатной температуры. Для p_{N_2}, решая уравнение (19.8), получим:

$$p_{N_2}=(-2+\sqrt{4+5{,}196\Sigma pA})/5{,}196A. \quad (19.10)$$

Результаты расчета газовой фазы при Σp, равном 1 и 400 атм, приведены в табл. 19.3. При этом p_{N_2} рассчитано по упрощенному уравнению (19.10).

Из табл. 19.3 следует, что в системе N_2—H_2 образуется практически лишь одно химическое соединение NH_3 (аммиак). При давлении 1 атм и 500 К это соединение существенно диссоциирует ($\alpha=84\%$). При повышении давления в системе до 400 атм степень диссоциации NH_3 снижается — при 500 К до 7,7% и при 700 К составляет 41%, в то время как при $\Sigma p=1$ атм NH_3 при этой температуре диссоциирует почти на 100%. Примеси других азотных соединений водорода остаются на низком уровне как при 1 атм, так и при 400 атм.

Для степени диссоциации NH_3 в системе N_2—H_2 при $\{H/N\}=3$ получим следующее уравнение:

$$\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)=2{,}6A\Sigma p/[(4+5{,}2A\Sigma p)^{1/2}-2], \quad (19.11)$$

где α — степень диссоциации в долях единицы.

Аммиак, кроме газообразного, может находиться в конденсированном состоянии ($T_{пл}=195{,}43$ К и $T_{кип}=239{,}73$ К).

Для давления насыщенного пара аммиака по данным [25] получим:

$$\lg p^{\circ}_{NH_3}=-1293/T+5{,}395\ (195{,}43\text{—}239{,}73\ \text{К}). \quad (19.12)$$

Для реакции испарения NH_3 изменение энергии Гиббса составляет:

$NH_{3(ж)}=NH_{3(г)}$; $\Delta G^{\circ}_{T}=24\,756-103{,}29T$.

Если экстраполировать уравнение (19.11) на более высокие температуры, то при повышенных давлениях температуру конденсации получим:

p, атм	1	10	100	400	1000	2977	5276
T, К	239,73	294,2	380,80	(463)	(540)	(673)	(773)
$\lg A$	5,448	3,335	1,221	—0,054	—0,986	—1,897	—2,423
$\lg K$	5,619	4,352	1,283	—0,026	—0,890	—1,917	—2,456
α	0,0017	0,006	0,021	0,047	0,108	0,142	0,193

Однако критическая температура конденсации аммиака, по данным [82], составляет 405,55 К при критическом давлении аммиака 111,5 атм. Отсюда следует, что конденсированная фаза NH_3 при температурах >405 К не может быть получена.

ТАБЛИЦА 19.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ N_2—H_2 ПРИ $\{H/N\}=3$ И Σp, РАВНОМ 1 И 400 атм

Параметры	Температура, К								
	298	500	700	1000	1300	1500	500	700	1000
	$\Sigma p=1$ атм						$\Sigma p=400$ атм		
$-\lg A$	—2,881	0,493	2,021	3,217	3,898	4,201	0,493	2,021	3,217
$-\lg K$	—3,325	0,474	2,077	3,280	3,928	4,215	0,474	2,077	3,280
$-\lg p_{N_2}$	1,812	0,642	0,6034	0,602	0,602	0,602	—1,155	—1,764	—1,970
$-\lg p_{H_2}$	1,335	0,165	0,1263	0,125	0,125	0,125	—1,632	—2,241	—2,447
$-\lg p_{NH_3}$	0,028	1,056	2,512	3,715	4,387	4,690	—2,535	—2,221	—1,430
$-\lg p_{N}$	80,716	46,664	32,484	21,833	16,082	13,521	45,766	—31,300	20,547
$-\lg p_{H}$	36,283	20,243	13,663	8,709	6,021	4,819	19,345	12,480	7,423
$-\lg p_{NH}$	59,895	35,757	24,604	17,018	12,934	11,120	33,961	22,237	14,436
$-\lg p_{NH_2}$	37,170	22,032	16,376	12,207	9,975	8,985	19,338	12,826	8,349
$-\lg p_{N_2H_2}$	45,688	28,489	22,241	17,650	15,182	14,078	24,898	17,508	12,504
$-\lg p_{N_2H_4}$	34,349	22,305	19,577	17,667	16,646	16,187	16,917	12,477	9,951
$-\lg p_{HN_3}$	60,810	37,742	28,953	22,144	18,883	17,307	34,150	24,218	17,270
$-\lg p_{N_3}$	82,46	49,899	36,848	27,082	21,807	19,456	47,205	33,296	23,224
α	0,032	0,84	0,9937	0,9998	1,000	1,000	0,077	0,408	0,874

В качестве примера выше приведены значения степени диссоциации NH_3 при температурах конденсации NH_3 в зависимости от суммарного давления газовой фазы в интервале 239,73—773 К. Константа A рассчитана по уравнению

$$\lg A = 2735/T - 5{,}961, \qquad (19.12a)$$

а также по уравнению для K с удовлетворительной сходимостью.

Сопоставление приведенных выше данных с температурами конденсации газообразного NH_3 в зависимости от давления в системе показывает, что при 400 атм допустимая температура, при которой образующийся NH_3 может конденсироваться, должна быть не выше 460 К. Однако эта температура уже выше критической 405 К. Переход из газообразного состояния в конденсированное позволяет выводить из газообразного состояния конечный продукт и увеличивать степень превращения азота и водорода в конечный продукт — аммиак. С этих позиций оптимальная температура, при которой необходимо вести процесс, не должна превышать критическую температуру конденсации NH_3. Вместе с тем при пониженных температурах процесс химической реакции образования NH_3 из компонентов будет медленным, поэтому оптимальная температура может быть выше, но близка к критической температуре конденсации. Существенную роль в ускорении процесса образования конечного продукта могут играть соответствующие катализаторы. Но это выходит за рамки нашего анализа и требует специального рассмотрения.

Поскольку при давлении 1 атм аммиак интенсивно диссоциирует уже при относительно невысоких температурах, в газовой фазе появляются неравновесные активные атомы азота в значительно больших концентрациях, чем при диссоциации молекулярного азота. Это свойство используют для получения нитридов, в том числе и метастабильных при заданных условиях по отношению к молекулярному азоту.

Глава 20



СИСТЕМЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОТОМ

1. СИСТЕМА Li—N

В системе Li—N, как следует из диаграммы состояния (рис. 20.1) [27], образуется химическое соединение Li_3N. Имеются данные [19] об образовании в газообразном состоянии молекул LiN. Для давлений насыщенного пара лития по данным [28] получены уравнения:

$$\lg p^\circ_{Li} = -8303/T + 5{,}6627 \ (298\text{—}453{,}69\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Li} = -8020/T + 5{,}0395 \ (453{,}69\text{—}1000\ К); \qquad (20.1)$$
$$\lg p^\circ_{Li} = -7764/T + 4{,}7831 \ (1000\text{—}1611\ К).$$

В насыщенном паре лития, кроме атомов Li, образуются молекулы Li_2. Константа диссоциации K'_{Li_2}, по данным [28], определяется уравнениями:

$$\lg K'_{Li_2} = -5466/T + 4{,}3643 \ (298\text{—}1000\ К);$$
$$\lg K'_{Li_2} = -5599/T + 4{,}4972 \ (1000\text{—}2500\ К). \qquad (20.2)$$

Из уравнений (20.1) и (20.2) получим:

$$\lg p^\circ_{Li_2} = -11\,140/T + 6{,}961 \ (298\text{—}453{,}7\ К);$$

$$\lg p^\circ_{Li_2} = -10\,574/T + 5{,}715 \ (453{,}7\text{—}1000\ К); \qquad (20.3)$$
$$\lg p^\circ_{Li_2} = -9930/T + 5{,}069 \ (1000\text{—}1611\ К).$$

Для суммарного давления насыщенных паров лития получим:

$$\lg \Sigma p^\circ_{Li_x} = -8303/T + 5{,}663 \ (298\text{—}453{,}69\ К);$$
$$\lg \Sigma p^\circ_{Li_x} = -8026/T + 5{,}051 \ (453{,}69\text{—}1000\ К); \qquad (20.4)$$
$$\lg \Sigma p_{Li_x} = -7899/T + 4{,}904 \ (1000\text{—}1611\ К).$$

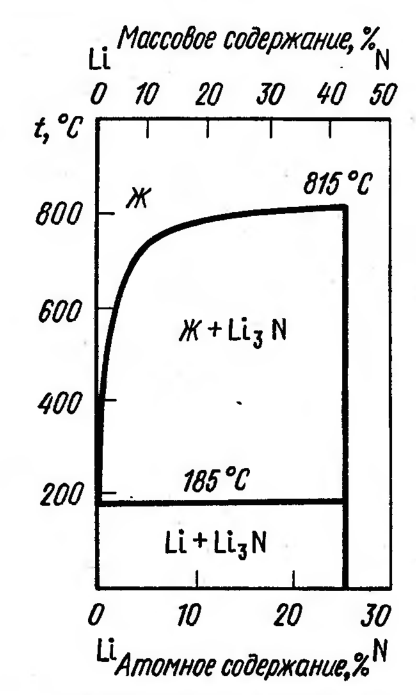


Рис. 20.1. Диаграмма состояния Li—N

Температура кипения лития 1611 К при содержании Li_2 в насыщенном паре 8%. По данным [19] для насыщенного пара лития получены следующие уравнения:

$$\lg p^\circ_{Li} = -8383/T + 5{,}686 \ (298\text{—}453{,}6\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Li} = -8091/T + 5{,}044 \ (453{,}6\text{—}1000\ К); \qquad (20.5)$$
$$\lg p^\circ_{Li} = -7832/T + 4{,}784 \ (1000\text{—}1600\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Li_2} = -10\,979/T + 7{,}124 \ (298\text{—}453{,}6\ К);$$
$$\lg p^\circ_{Li_2} = -10\,319/T + 5{,}668 \ (453{,}6\text{—}1000\ К); \qquad (20.6)$$
$$\lg p^\circ_{Li_2} = -9730/T + 5{,}081 \ (1000\text{—}1600\ К).$$

Температура кипения лития по уравнениям (20.5) и (20.6) составляет 1620 К и концентрация молекул Li_2 11%. В справочной таблице [39] приведена температура кипения 1615 К. Таким образом, данные о давлении и

составе насыщенного пара лития вполне удовлетворительно согласуются.

Для константы атомизации азота по данным [28] получены уравнения:

$$\lg K'_{N_2}=-49\,514/T+6{,}450\ (298-1000\ K);$$

$$\lg K'_{N_2}=-49\,936/T+6{,}872\ (1000-2000\ K). \qquad (20.7)$$

Для константы реакции образования газообразного нитрида лития LiN [19] $Li+{}^1/_2N_2=LiN_г$ [обозначим $\lg(p_{LiN}/p_{N_2}^{1/2}a_{Li})=\lg K_{LiN}$] получены уравнения:

$$\lg K_{LiN}=-17\,466/T+4{,}296\ (298-453{,}6\ K);$$

$$\lg K_{LiN}=-17\,167/T+3{,}636\ (453{,}6-1000\ K); \qquad (20.8)$$

$$\lg K_{LiN}=-16\,935/T+3{,}405\ (1000-1600\ K).$$

Учитывая, что константа атомизации $K'_{LiN}=p_{Li}p_N/p_{LiN}=p^\circ_{Li}K'^{1/2}_{N_2}/K_{LiN}$.

Из уравнений (20.5)—(20.8) получим:

$$\lg K'_{LiN}=-15\,594/T+4{,}592\ (298-453{,}6\ K);$$

$$\lg K'_{LiN}=-15\,612/T+4{,}629\ (453{,}6-1000\ K); \qquad (20.9)$$

$$\lg K'_{LiN}=-15\,807/T+4{,}814\ (1000-1600\ K).$$

Энергия атомизации $LiN_г$, с учетом уравнения взаимосвязи константы с D_0 для двухатомных молекул, равна 256 кДж/моль.

Для химического соединения Li_3N изменение энергии Гиббса образования из компонентов в стандартных состояниях приведено в ряде справочных изданий. По данным [27]:

$$3Li={}^1/_2N_2=Li_3N;\ \Delta G^\circ_T=-198\,740+143{,}09T\ (298-452\ K);$$

$$3Li_ж+{}^1/_2N_2=Li_3N;\ \Delta G^\circ_T=-209\,911+167{,}78T\ (452-777\ K).$$

По данным [26]:

$$3Li_ж+{}^1/_2N_2=Li_3N;\ \Delta G^\circ_T=-200\,832+159{,}4T\ (454-1273\ K).$$

По таблицам справочника [19] получим:

$$\Delta G^\circ_T=-197\,974+147{,}03T\ (298-454\ K);$$

$$\Delta G^\circ_T=-207\,422+167{,}82T\ (454-1088\ K); \qquad (20.10)$$

$$\Delta G^\circ_T=-196\,150+156{,}57T(1088-1300\ K);$$

Сопоставление данных об изменении энергии Гиббса образования нитрида лития показывает их удовлетворительное согласие. Для давления азота над Li_3N из уравнений (20.10) получим:

$$\lg p_{N_2}\cdot a^6_{Li}=-20\,680/T+15{,}359\ (298-454\ K);$$

$$\lg p_{N_2}\cdot a^6_{Li}=-21\,667/T+17{,}531\ (454-1088\ K); \qquad (20.11)$$

$$\lg p_{N_2}\cdot a^6_{Li}=-20\,490/T+16{,}449\ (1088-1300\ K).$$

По уравнению (20.11) получим давление азота 1 атм при 1246 К. Давление насыщенного пара лития при этой температуре составляет 0,037 атм. Следовательно, диссоциация Li_3N при 1246 К является инконгруэнтной.

Однако, как показал предварительный анализ, при 1000 К диссоциация Li_3N приобретает конгруэнтность.

Для расчета конгруэнтного перехода нитрида лития используем балансовое уравнение $\Sigma p_{Li}=3\Sigma p_N$, или, учитывая $\Sigma p_{Li}=p_{Li}+2p_{Li_2}+p_{LiN}$, $\Sigma p_N=p_N+2p_{N_2}+p_{LiN}$, получим:

$$p_{Li}+2p_{Li_2}=3p_N+6p_{N_2}+2p_{LiN}.$$

В рассматриваемом интервале температур p_N и $p_{LiN}\ll p_{N_2}$ и $p_{Li_2}<<p_{Li}$ в качестве первого приближения используем уравнение

$$p_{Li}\approx 6p_{N_2}. \qquad (20.12)$$

Учитывая константу образования Li_3N по уравнению (20.11) и подставляя в уравнение (20.12), получим:

$$p^7_{Li}\approx 6p^\circ_{Li}K_{(20.11)}. \qquad (20.13)$$

Термодинамические константы системы Li—N и результаты расчета диссоциации Li_3N приведены в табл. 20.1.

ТАБЛИЦА 20.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Li—N И ГАЗОВАЯ ФАЗА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ Li_3N

Параметры	Температура, К						
	298	453,69	600	800	1000	1029	1246
Система Li—N							
$-\lg p^\circ_{Li}$	22,186	12,639	8,295	4,960	2,981	2,762	1,448
$-\lg K_{Li_2}$	13,969	7,684	4,778	2,485	1,102	0,944	—0,004
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	102,686	76,176	55,497	43,064	41,657	33,205
$-\lg p_{H_2}\cdot a^6_{Li}$	54,002	30,223	18,581	9,553	4,136	3,525	—0,004
$-\lg K'_{LiN}$	47,711	29,779	21,391	14,886	10,983	10,548	7,872
Диссоциация Li_3N							
$-\lg p_{Li}$	26,620	15,040	9,653	5,507	3,036	2,762	1,448
$-\lg p_{Li_2}$	39,271	22,395	14,528	8,529	4,970	4,580	2,900
$-\lg p_{LiN}$	82,418	44,513	31,571	21,512	15,488	14,805	10,176
$-\lg p_N$	93,509	59,252	43,309	30,891	23,435	22,591	16,600
$-\lg p_{N_2}$	27,398	15,818	10,441	6,285	3,806	3,525	—0,004
$-\lg \Sigma p$	26,553	14,973	9,587	5,440	2,964	2,687	—0,020
$-\lg a_{Li}$	4,434	2,401	1,358	0,546	0,055	0,000	0,000
Объемный состав, %							
Li	85,72	85,72	85,72	85,54	84,64	84,20	3,41
Li_2	—	—	—	0,08	0,99	1,28	0,12
N_2	14,28	14,28	14,28	14,28	14,37	14,52	96,47

Как следует из табл. 20.1, концентрация атомарного азота и молекул LiN пренебрежимо мала, а содержание Li_2 в газовой фазе достигает 1% лишь при температуре ~1000 К. Для активности лития в продуктах диссоциации получим уравнения:

$$\lg a_{Li}=-1506/T+0{,}919\ (298-453{,}69\ K);$$

$$\lg a_{Li}=-1948/T+1{,}893\ (453{,}69-1000\ K). \qquad (20.14)$$

По уравнению (20.14) при 1029 К активность лития равна 1. Следовательно, при температурах >1029 К нитрид лития теряет конгруэнтность и реакция диссоциации протекает по уравнению: $2Li_3N=6Li_ж+N_2$. Однако

эта температура соответствует равновесному разложению нитрида лития. В условиях открытой системы рассмотрим баланс потоков, т. е. $\Sigma w_{Li}=6w_{N_2}$. Если не учитывать w_{Li_2}, то $w_{Li}=6w_{N_2}$ или

$$\lg p_{Li}=\frac{1}{7}\left[6\lg p^\circ_{Li}+\lg K_{(20.11)}+\frac{1}{2}\lg(28{,}013/6{,}939)\right]. \qquad (20.15)$$

Для интервала 600—1000 К получим:

$$\lg a_{Li}=-2071/T+1{,}982. \qquad (20.16)$$

Активность лития, равную 1, по уравнению (20.16) получим при 1045 К, что близко к температуре плавления Li_3N на диаграмме состояния Li—N.

Для суммарного давления газовой фазы и основных компонентов над Li_3N получим:

T, К	298—453,69	453,69—1029
$\lg \Sigma p$	$-10\,071/T+7{,}230$	$-9970/T+7{,}002$
$\lg p_{Li}$	$-10\,071/T+7{,}157$	$-9963/T+6{,}920$
$\lg p_{Li_2}$	$-14\,676/T+9{,}953$	$-14\,456/T+9{,}469$
$\lg p_{N_2}$	$-10\,071/T+6{,}379$	$-9975/T+6{,}169$

2. СИСТЕМА Na—N

Для системы **Na N** указывают [27] на существование двух химических соединений **Na_3N** и **NaN_3**. В работе [27] приведено уравнение для стандартной энергии Гиббса при образовании соединения **NaN_3** из компонентов в стандартных состояниях:

$$^2/_3Na+N_2={}^2/_3NaN_3;\ \Delta G^\circ_T=14\,226+179{,}08\,T.$$

Вместе с тем отмечается, что температура диссоциации NaN_3 равна 573 К. Эти данные противоречивы, так как если принять, что реакция диссоциации $^2/_3NaN_3={}^2/_3Na+N_2$, то по уравнению для $\Delta G^\circ_{T(NaN_3)}$ при 573 К получим $\lg p_{N_2}=10{,}65$, а при 298 К давление азота получим еще более высоким.

Если принять, что более стабильным химическим соединением в системе Na—N являетс. нитрид Na_3N, диссоциация которого протекает по реакции $2Na_3N=6Na+N_2$, и при 573 К давление $p_{N_2}=1$ атм, а давление насыщенного пара натрия, согласно данным [28], выражено уравнениями:

T, К	298—371,01	371,01—1000
$\lg p^\circ_{Na}$	$-5601/T+5{,}297$	$-5338/T+4{,}587$
$\lg K'_{Na_2}$		$-3883/T+4{,}152$
$\lg \Sigma p^\circ_{Na_x}$		$-5378/T+4{,}696$

Температура кипения натрия равна 1154 К.

Концентрация Na_2 в насыщенных парах при температуре кипения составляет ~10%. При 573 К $\lg p^\circ_{Na}=-4{,}729$, то отсюда следует, что диссоциация Na_3N имеет конгруэнтный характер, так как $6P_{N_2}>p^\circ_{Na}$. Изменение энтропии реакции образования Na_3N принимаем средним между Li_3N и K_3N, т. е. 275 Дж/(моль·К). Тогда для энергии Гиббса образования Na_3N из компонентов в стандартных состояниях получим:

T, К	298—371,01	371,01—573	
ΔG°_T	$-142\,000+233T$	$-157\,575+275T$	(20.18)
$\lg p_{N_2}a^6_{Na}$	$-7416/T+12{,}17$	$-8230/T+14{,}363$	

Очевидно, что уравнение (20.18) требует проверки. Конгруэнтность Na_3N возможна лишь при температурах <25 °С.

3. СИСТЕМА K—N

Указывается на образование двух химических соединений калия с азотом: K_3N и KN_3 [27]. Температура плавления K_3N составляет 616 К, а KN_3 — 660 К. Температура диссоциации K_3N 628 К. В справочнике [15] указан тепловой эффект образования K_3N из компонентов в стандартных состояниях при 298 К $\Delta H^\circ_{f,298}=-73\,220$ Дж/моль.

Для насыщенного пара калия получено:

T, К	298,15—336,86	336,86—1000	
$\lg p^\circ_K$	$-4640/T+4{,}9625$	$-4394/T+4{,}230$	(20.19)
$\lg K'_{K_2}$	$-2722/T+3{,}813$ (298—1000 К)		
$\lg \Sigma p^\circ_{K_x}$	—	$-4417/T+4{,}300$	

Концентрация молекул K_2 в насыщенном паре калия при температуре кипения составляет 6%. Учитывая, что при 628 К p_{N_2} при диссоциации K_3N равно 1 атм, а тепловой эффект реакции $2K_3N=6K_ж+N_2$ равен: $2\Delta H^\circ_{f,298(K_3N)}+6(\Delta H_{K_{кр}}-\Delta H_{K_ж})=\Delta H=160\,326$ Дж/моль.

Изменение приведенного потенциала в случае линейной зависимости составит $\Delta\Phi_T=160\,326/628=255{,}36$ Дж/(моль · К). Отсюда для указанной реакции получим:

T, К	298—336,86	336,86—628	
ΔG°_T	$146\,440-213{,}02T$	$160\,326-255{,}36T$	
$\lg p_{N_2}\cdot a^6_K$	$-7649/T+11{,}178$	$-8374/T+13{,}338$	(20.20)

При конгруэнтном испарении $p_{N_2}=6p_K$. Из уравнений (20.19) и (20.20) получим: $\lg a_K=-565/T+1{,}18$.

Отсюда $a_K<1$ при $T<478$ К. Следовательно, при температурах <478 К, согласно приведенной выше оценке, диссоциация K_3N имеет конгруэнтный характер. Константа атомизации молекул K_2

T, К	298—336,86	336,86—1000
$\lg K'_{K_2}$	$-2697/T+3{,}756$	$-2727/T+3{,}818$

Проверка на содержание молекул K_2 в насыщенном паре показывает, что при 478 К их концентрация менее 0,04%. Следовательно, нет необходимости их учитывать. Однако заключение о разложении нитрида калия и энергия Гиббса образования этого нитрида оценены приблизительно.

4. СИСТЕМА Rb—N

Подобно другим щелочным системам установлены химические соединения Rb_3N и RbN_3 [27], термодинамические константы которых неизвестны. Насыщенный пар рубидия подобно другим щелочным элементам наряду с атомами содержит молекулы Rb_2. Термодинамические константы, согласно [28], можно описать следующими уравнениями:

T, К	298,15—312,47	312,47—1000	
$\lg p^\circ_{Rb}$	$-4222/T+4{,}8568$	$-3990/T+4{,}1132$	
$\lg p^\circ_{Rb_2}$	$-5886/T+5{,}9774$	$-5422/T+4{,}4902$	(20.21)
$\lg \Sigma p^\circ_{Rb_x}$	—	$-4005/T+1{,}1625$	
$\lg K'_{Rb_2}$	$-2558/T+3{,}7362$ (298—1000 К)		

Температура кипения рубидия составляет 962 К, концентрация молекул Rb_2 при температуре кипения в насыщенном паре рубидия 7%. Принимаем

температуры плавления и диссоциации Rb_3N равными 608 и 645 К, т. е. средние между этими величинами для калия и цезия. Тепловой эффект образования Rb_3N принимаем таким же, как для нитридов калия и цезия:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -73{,}22 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_{пл(6Rb)} = 13\,152 - 42{,}09T.$$

Изменение энергии Гиббса при образовании Rb_3N из компонентов в стандартных состояниях получим:

T, К	298,15—312,47	312,47—1000	
$2\Delta G^{\circ}_T(Rb_3N)$	$-146\,440+205{,}34T$	$-159\,590+247{,}43T$	
$\lg p_{N_2}\cdot a^6_{Rb}$	$-7645/T+10{,}725$	$-8335/T+12{,}923$	(20.22)

Конгруэнтность испарения Rb_3N согласно этим оценкам возможна при температурах <543 К.

5. СИСТЕМА Cs—N

Температура плавления Cs_3N 599 К, диссоциации 663 К, температура плавления CsN_3 587 К [27]. Термодинамические константы нитрида цезия Cs_3N оцениваем аналогично предыдущим по температуре диссоциации Cs_3N и изменению приведенного потенциала при температуре разложения нитрида. Для давления насыщенного пара цезия по данным [28] получим:

T, К	298,15—301,59	301,59—1000	
$\lg p^{\circ}_{Cs}$	$-3994/T+4{,}709$	$-3766/T+3{,}954$	(20.23)
$\lg p^{\circ}_{Cs_2}$	$-5686/T+5{,}865$	$-5230/T+4{,}355$	
$\lg K'_{Cs_2}$	—	$-2302/T+3{,}553$	
$\lg \Sigma p^{\circ}_{Cs_x}$	—	$-3781/T+4{,}003$	

Температура кипения цезия составляет 944 К [39], концентрация молекул Cs_2 в насыщенном паре при температуре кипения 7%. Изменение энергии Гиббса для плавления цезия при переходе от твердого состояния к жидкому на шесть атомов цезия [28] определяется выражением

$$\Delta G_{пл} = 12\,576 - 41{,}70T.$$

Если принять тепловой эффект образования Cs_3N из компонентов таким же, как и для калия, —73 220 Дж/моль и температуру разложения 663 К, то для ΔG°_T диссоциации Cs_3N с образованием 1 моля N_2 получим

T, К	298,15—301,59	301,59—800	
ΔG°_T	$146\,440-198{,}14T$	$159\,016-239{,}84T$	(20.24)
$\lg p_{N_2}\cdot a^6_{Cs}$	$-7649/T+10{,}349$	$-8305/T+12{,}527$	

По уравнениям (20.23) и (20.24) конгруэнтное испарение Cs_3N возможно при температурах <590 К.

Глава 21
НИТРИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Все элементы этой группы образуют кристаллические фазы вида Me_3N_2.

1. СИСТЕМА Be—N

Давления насыщенного пара бериллия по данным [28] выражены уравнениями:

T, К	298—1560	1560—2745	
$\lg p^{\circ}_{Be}$	$-16\,889/T+6{,}499$	$-15\,676/T+5{,}720$	(21.1)

Для образования $BeN_г$ и Be_3N_2 из компонентов в стандартных состояниях по данным [19] получим:

ΔG°_T	$\lg \dfrac{p_{BeN}}{a_{Be}p^{1/2}_{N_2}}$ (21.2)	T, К
$425\,925-100{,}79T$	$-22\,246/T+5{,}264$	298—1000
$416\,203-90{,}83T$	$-21\,738/T+4{,}744$	1000—2000
$398\,360-82{,}17T$	$-20\,806/T+4{,}292$	2000—2745
$95\,675+27{,}66T$	$-4997/T+1{,}444$*	2745—3000

* $\lg (p_{BeN}/p_{Be}p^{1/2}_{N_2})$.

ΔG°_T	$\lg a^3_{Be}\cdot p_{N_2}$ (21.3)	T, К
$-587\,980+185{,}02T$	$-30\,710/T+9{,}663$	298—1560
$-616\,420+203{,}22T$	$-32\,196/T+10{,}614$	1560—2473
$-490\,553+152{,}30T$	$-25\,622/T+7{,}955$	2473—2745
$-1\,372\,680+472{,}04T$	$-71\,695/T+24{,}655$*	2745—3000

* $\lg p^3_{Be}\cdot p_{N_2}$.

Из уравнений (21.2), (19.1) и (21.1) получим следующие уравнения для константы атомизации $BeN_г$:

$\lg K'_{BeN} = -19\,400/T+4{,}520$ (298—1560 К);

$\lg K'_{BeN} = -20\,075/T+4{,}953$ (1560—2473 К);

$\lg K'_{BeN} = -19\,900/T+4{,}882$ (2473—2745 К);

$\lg K'_{BeN} = -20\,119/T+4{,}956$ (2745—3000 К).

Термодинамические константы системы Be—N и состав газовой фазы при равновесии Be_3N_2—Be приведены в табл. 21.1.

ТАБЛИЦА 21.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1560	2000	2473	2745	3000
	Система Be—N						
$-\lg p^{\circ}_{Be}$	50,745	10,493	4,328	2,168	0,619	0,00	0,00
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	25,138	18,096	13,289	11,275	9,719
$-\lg K'_{BeN}$	60,548	14,880	7,916	5,085	3,165	2,370	1,750
$-\lg a^3_{Be}\cdot p_{N_2}$	93,347	20,977	10,023	5,480	2,405	1,379	—0,754*
	Равновесие Be_3N_2—Be						
$-\lg p_{N_2}$	93,347	20,977	10,023	5,480	2,405	1,379	—
$-\lg p_N$	126,484	32,021	17,581	11,788	7,847	6,327	—
$-\lg p_{BeN}$	116,681	27,634	13,993	8,871	5,301	3,957	—
$-\lg \Sigma p$	50,745	10,493	4,328	2,168	0,612	—0,018	—
Объемный состав, %:							
N_2	—	—	—	0,05	1,61	4,01	—
BeN	—	—	—	—	0,002	0,01	—

* $\lg p^3_{Be}\cdot p_{N_2}$.

До 2000 K концентрация азота в газовой фазе составляет <0,05%. Над жидким нитридом в интервале 2473—2745 K для суммарного давления газовой фазы и p_{N_2} получим:

$\lg \Sigma p = -15\,723/T + 5{,}746$; $\lg p_{N_2} = -25\,606/T + 7{,}949$.

Температура кипения составляет 2736 K.

Диссоциацию Be_3N_2 рассчитываем по балансовому уравнению

$$\frac{3}{K'_{N_2}} p_N^{8/3} + 1{,}5 p_N^{5/3} + \frac{p^\circ_{Be}(K'_{N_2}K)^{1/3}}{2K'_{BeN}} p_N = p^\circ_{Be}(K'_{N_2}K)^{1/3}. \qquad (21.4)$$

Однако, как показывает анализ, слагаемыми p_{BeN} и p_N при температурах <2400 K можно пренебречь и уравнение (21.4) упрощается (табл. 21.2):

$3p_{N_2} = p_{Be}$ или $p^4_{Be} = 3p^{\circ 3}_{Be} K$.

ТАБЛИЦА 21.2

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ

Параметры	Температура, K						
	298	1000	1560	2000	2473	2745	3000
$-\lg p_{Be}$	61,276	12,987	5,633	2,877	0,946	0,226	—0,318
$-\lg p_{N_2}$	61,753	13,464	6,110	3,354	1,423	0,703	0,159
$-\lg p_N$	110,687	28,264	15,624	10,725	7,356	5,989	4,939
$-\lg p_{BeN}$	111,415	26,371	13,341	8,517	5,137	3,844	2,871
$-\lg \Sigma p$	61,151	12,862	5,508	2,752	0,821	0,100	—0,443
$-\lg a_{Be}$	10,531	2,494	1,305	0,709	0,327	0,226	—
Объемный состав, %:							
Be	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	74,98	74,97
N_2	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	24,98
BeN	—	—	—	—	0,005	0,02	0,05

Для суммарного давления газовой фазы получим:

T, K	1000—2473	2473—3000
$\lg \Sigma p$	$-20\,215/T+7{,}353$	$-17\,794/T+6{,}374$

Температура кипения Be_3N_2 составляет 2790 K. В работе [22] приведены данные по давлениям газовой фазы над Be_3N_2 в интервале 1977—2673 K. Давления в указанном интервале температур изменяются от 10^{-3} до 760 мм рт. ст. и могут быть выражены уравнением

$\lg \Sigma p = -44\,645/T + 16{,}702$.

Согласно этим данным, температура кипения (2673 K) близка к приведенной выше по расчету диссоциации. Однако наклон кривой очень велик и не может быть согласован с тепловым эффектом испарения Be_3N_2, поэтому данные приведенного выше расчета более надежны.

2. СИСТЕМА Mg—N

В системе образуются Mg_3N_2 в конденсированном состоянии и MgN в газообразном [19]. Для давления насыщенных паров магния по данным [19] получены уравнения:

T, K	298—922	922—1376	1376—2500	
$\lg p^\circ_{Mg}$	$-7635/T+5{,}797$	$-6842/T+4{,}972$	$-6161/T+4{,}477$	(21.5)

Энергии Гиббса образования Mg_3N_2 и $MgN_г$ из компонентов в стандартных состояниях по данным [19]:

T, K	298—922	922—1376	1376—2500	
$\Delta G^\circ_{T(MgN_г)}$	$287458-91{,}84T$	$271910-75{,}06T$	$140658+20{,}29T$	
$\lg(p_{MgN}/a_{Mg} \cdot p_{N_2}^{1/2})$	$-15014/T+4{,}797$	$-14202/T+3{,}920$	$-7347/T-1{,}060$	(21.6)
$\Delta G^\circ_{T(Mg_3N_2)}$	$-461110+201{,}92T$	$-489377+232{,}50T$	$-864200+504{,}55T$	
$\lg a^3_{Mg} \cdot p_{N_2}$	$-24084/T+10{,}546$	$-25560/T+12{,}144$	$-45137/T+26{,}353$	(21.7)

Из уравнений (21.6), (19.1) и (21.5) для константы атомизации $MgN_г$ получим:

T, K	298—922	922—1376	1376—2500	
$\lg K'_{MgN}$	$-17\,378/T+4{,}225$	$-17\,608/T+4{,}448$	$-17\,784/T+4{,}578$	(21.8)

Термодинамические константы и состав газовой фазы в условиях равновесия Mg_3N_2—Mg приведены в табл. 21.3.

ТАБЛИЦА 21.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Mg—N И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Mg_3N_2—Mg И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ Mg_3N_2

Параметры	Температура, K				
	298	922	1000	1376	1873
Система Mg—N					
$-\lg p^\circ_{Mg}$	19,809	2,483	1,870	0,000	—
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	47,253	43,064	29,410	19,789
$-\lg K'_{MgN}$	54,061	14,623	13,120	8,309	4,917
$-\lg a^3_{Mg} \cdot p_{N_2}$	70,332	15,576	13,416	6,441	—2,254
Равновесие Mg_3N_2—Mg					
$-\lg p_{N_2}$	70,232	15,576	13,416	6,441	—2,254
$-\lg p_N$	114,926	31,415	28,240	17,930	8,768
$-\lg p_{MgN}$	80,674	19,275	16,990	9,621	3,851
$-\lg \Sigma p$	19,809	2,483	1,870	0,00	—2,256
Объемный состав, %:					
Mg	100	100	100	100	0,55
N_2	—	—	—	—	99,45

Продолжение табл. 21.3

Параметры	Температура, К				
	298	922	1000	1376	1873
Диссоциация Mg_3N_2					
$-\lg p_{Mg}$	32,296	5,637	4,637	1,491	−0,683
$-\lg p_{N_2}$	32,773	6,114	5,114	1,968	−0,206
$-\lg p_N$	96,196	26,684	24,089	15,694	9,792
$-\lg p_{MgN}$	61,944	14,544	12,839	7,385	4,875
$-\lg \Sigma p$	32,171	5,512	4,512	1,366	−0,808
$-\lg a_{Mg}$	12,362	3,029	2,642	1,366	—
Объемный состав, %:					
Mg	75	75	75	75	75
N_2	25	25	25	25	25

Диссоциацию Mg_3N_2 рассчитываем по уравнению, подобному уравнению для Be_3N_2. Для суммарных давлений газовой фазы при диссоциации Mg_3N_2 получим: $\lg \Sigma p = -11\,476/T + 6{,}935$. Температура кипения Mg_3N_2 1655 К, на 280 К выше температуры кипения магния.

Из данных табл. 21.3 следует, что азот не инертен к магнию и при соответствующей активации способен образовывать стабильные нитриды.

В работе [22] приведены давления газовой фазы без указания состава для интервала 1533—1875 К от 10^{-3} до 1 мм рт. ст. Эти данные можно выразить уравнением: $\lg p = -25\,214/T + 10{,}567$. Температура кипения ($p = 1$ атм), согласно этому уравнению, составляет 2386 К, на 700 К выше полученной по расчету диссоциации Mg_3N_2. По-видимому, эти данные, так же как и данные для нитрида бериллия, содержат существенные погрешности. Наклон кривой для давления газовой фазы близок к наклону кривой для константы образования нитрида магния. Так, для энергии Гиббса образования Mg_3N_2 в интервале 298—923 К в работе [22] приведено выражение

$$\Delta G^\circ_T = -115\,500 + 48{,}5T \quad \text{(кал)}; \quad \lg a^3_{Mg} \cdot p_{N_2} = -25\,240/T + 10{,}555,$$

что совпадает с приведенным выше уравнением для p_{N_2}, однако для другого интервала температур.

3. СИСТЕМА Ca—N

Давления насыщенного пара кальция по данным [28]:

T, К	298—716	716—1115	1115—1800	
$\lg p^\circ_{Ca}$	$-9236/T+5{,}740$	$-8937/T+5{,}323$	$-8120/T+4{,}590$	(21.9)

Диаграмма состояния системы Ca—N приведена на рис. 21.1.

Изменения энергии Гиббса и константы образования Ca_3N_2 из компонентов в стандартных состояниях [15]:

T, К	298—737	737—1123
$\Delta G^\circ_{T(Ca_3N_2)}$	$-439\,512+209{,}74T$	$-442\,324+213{,}55T$
$\lg a^3_{Ca} \cdot p_{N_2}$	$-22\,956/T+10{,}995$	$-23\,103/T+11{,}154$

T, К	1123—1468	1468—1765	1765—2000	
$\Delta G^\circ_{T(Ca_3N_2)}$	$-467972+236{,}40T$	$-400962+190{,}75T$	$-853300+447{,}04T$	(21.10)
$\lg a^3_{Ca} \cdot p_{N_2}$	$-24442/T+12{,}347$	$-20942/T+9{,}963$	$-44568/T+23{,}349$	

По О. Кубашевскому [12] и Е. Фромму [27]:

$\Delta G^\circ_T = -435\,136 + 198{,}74T$ (298—1112 К); [12]

$\Delta G^\circ_T = -439\,320 + 209{,}20T$ (298—1103 К). [27]

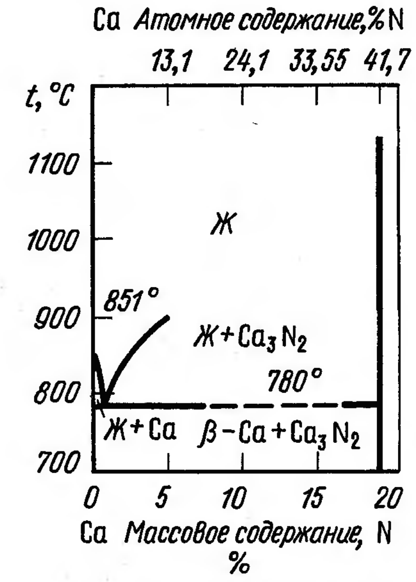


Рис. 21.1. Диаграмма состояния Ca—N

В ряде работ [13, 27] отмечается, что в системах щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) с азотом образуются химические соединения $Ca(N_3)_2$, $Sr(N_3)_2$, $Ba(N_3)_2$. Однако эти соединения образуются с положительными изменениями энергии Гиббса, следовательно, стабильны лишь при высоких давлениях азота, поэтому они не рассмотрены при анализе систем азота со ЩЗМ. Газообразные соединения BeN и MgN, как следует из приведенного выше анализа, также не играют существенной роли в составе газовой фазы. Для кальция, стронция и бария образование соединений вида $MeN_г$ не установлено, поэтому в системе Ca—N учитываем только образование химического соединения Ca_3N_2.

В табл. 21.4 приведены термодинамические константы системы Ca—N и параметры газовой фазы в условиях равновесия Ca_3N_2—Ca и при диссоциации Ca_3N_2.

Расчет диссоциации Ca_3N_2 по упрощенному уравнению (21.4). Для суммарного давления газовой фазы и активности кальция в продуктах диссоциации получим:

T, К	298—1468	1468—2000
$\lg \Sigma p_{(Ca_3N_2)}$	$-12592/T+7{,}041$	$-11302/T+6{,}162$
$\lg a_{Ca}$	$-3502/T+1{,}879$	$-3184/T+1{,}448$

ТАБЛИЦА 21.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ $Ca—N_2$ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ $Ca_3N_2—Ca$ И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ Ca_3N_2

Параметры	Температура, К					
	298	720	1115	1468	1765	2000
Система $Ca—N_2$						
$-\lg p^\circ_{Ca}$	25,238	7,089	2,692	0,941	0,000	−0,530
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	62,319	37,914	27,144	21,420	18,096
$-\lg a^3_{Ca}\cdot p_{N_2}$	66,040	20,931	9,570	4,303	1,902	−1,065
Равновесие $Ca_3N_2—Ca$						
$-\lg p_{N_2}$	66,040	20,931	9,570	4,303	1,902	(−1,065)* 0,525
$-\lg p_N$	112,830	41,625	23,742	15,724	11,661	9,311
$-\lg \Sigma p$	25,238	7,089	2,692	0,941	−0,005	−0,565
Объемный состав, %:						
Ca	100	100,0	100,0	99,96	98,76	91,88
N_2	0,0	0,0	0,0	0,04	1,24	8,12
Диссоциация Ca_3N_2						
$-\lg p_{Ca}$	35,319	10,430	4,292	1,662	0,356	−0,386
$-\lg p_{N_2}$	35,796	10,907	4,769	2,139	0,833	0,092
$-\lg p_N$	97,708	36,613	21,342	14,642	11,127	9,094
$-\lg \Sigma p$	35,194	10,305	4,167	1,537	0,231	−0,511
Объемный состав, %:						
Ca	75	75	75	75	75	75
N_2	25	25	25	25	25	25
$-\lg a_{Ca}$	10,081	3,341	1,600	0,721	0,356	0,144

* В скобках при $p_{Ca} = 1$ атм.

Температура кипения Ca_3N_2 составляет 1834 К. В работе [22] приведены давления газовой фазы над Ca_3N_2 в интервале 1273—1508 К от 10^{-3} до 1 мм рт. ст., что соответствует уравнению:

$$\lg p = -23937/T + 12,993. \quad (21.11)$$

Температура кипения Ca_3N_2 по уравнению (21.11) соответствует результатам расчета диссоциации Ca_3N_2, приведенному выше, в то время как наклон кривой близок к наклону кривой для константы образования Ca_3N_2. Так, для энергии Гиббса образования Ca_3N_2 в интервале 298—923 К в работе [22] приведены выражения:

$$\Delta G^\circ_{T,\,Ca_3N_2} = -103\,200 + 50,2T \text{ кал/моль};$$

$$\lg a^3_{Ca}\cdot p_{N_2} = -22\,552/T + 10,970. \quad (21.12)$$

По тепловому эффекту уравнения (21.11) и (21.12) близки при существенном отличии в изменениях приведенного термодинамического потенциала.

Для интервала 298—1112 К Туркдоган [26] приводит уравнение $\Delta G^\circ_T = -104\,000 + 47,5T$ кал/моль.

Таким образом, в работе [22] приведены давления p_{N_2} в равновесии с кальцием в свободном состоянии, а не давления реально возможной газовой фазы и без учета превращений химических соединений.

4. СИСТЕМА Sr—N

Для насыщенного пара стронция по данным [28] получены уравнения:

T, К	298—828	828—1041
$\lg p^\circ_{Sr}$	$-8314/T+5,452$	$-8020/T+5,097$
T, К	1041—1650	1650—3400
$\lg p^\circ_{Sr}$	$-7353/T+4,456$	$-6415/T+3,888$

Изменение энергии Гиббса при образовании Sr_3N_2 из компонентов в стандартных состояниях по данным [22] определяется по формулам:

$$\Delta G^\circ_T = -382\,418 + 212,97T;\ \lg a^3_{Sr}\cdot p_{N_2} = -19\,974/T + 11,123. \quad (21.13)$$

Температурный интервал не указан, по-видимому 298—1041 К.

Для жидкого стронция в интервале 1041—1300 К (1300 К — температура плавления Sr_3N_2) получим:

$$\Delta G^\circ_T = -420\,730 + 249,79T;\ \lg a^3_{Sr}\cdot p_{N_2} = -21\,975/T + 13,047. \quad (21.14)$$

Учитывая $\Delta G_{пл(Sr_3N_2)} = 65\,000 - 50T$ для интервала 1300—1650 К, получим:

$$\Delta G^\circ_T = -355\,730 + 199,79T;\ \lg a^3_{Sr}\cdot p_{N_2} = -18\,580/T + 10,435. \quad (21.15)$$

Учитывая $\Delta G_{исп(Sr_ж)} = 122\,822 - 74,44T$ для интервала 1650—2000 К получим:

$$\Delta G^\circ_T = -724\,196 + 423,11T;\ \lg p^3_{Sr}\cdot p_{N_2} = -37\,825/T + 22,099. \quad (21.16)$$

В работе [22] для интервала 1175—1427 К приведены давления p_{N_2} от 10^{-3} до 1 мм рт. ст, по которым получим уравнение:

$$\lg p_{N_2} = -19\,960/T + 11,108, \quad (21.17)$$

удовлетворительно совпадающее с уравнением для интервала 1300—1650 К.

Термодинамические константы и результаты расчета диссоциации Sr_3N_2 приведены в табл. 21.5. Диссоциацию Sr_3N_2 рассчитываем по упрощенному уравнению (21.4). Для суммарного давления газовой фазы при диссоциации получим:

T, К	298—1300	1300—1650
$\lg \Sigma p$	$-11\,192/T+6,989$	$-10\,161/T+6,196$

Температура кипения Sr_3N_2 практически совпадает с температурой кипения стронция. Однако при этом газовая фаза содержит 25% N_2. Для активности стронция в продуктах диссоциации получим:

T, К	298—1300	1300—1650	
$\lg a_{Sr}$	$-2977/T+1,745$	$-2807/T+1,614$	(21.18)

Активность стронция в продуктах диссоциации достигает 1 при 1739 К. Следовательно, при температурах >1739 К диссоциация Sr_3N_2 теряет конгруэнтность.

ТАБЛИЦА 21.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ $Sr—N_2$ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ $Sr_3N_2—Sr$ И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ Sr_3N_2

Параметры	Температура, К					
	298	828	1041	1300	1650	2000
			Система Sr—N₂			
$—\lg p^{\circ}_{Sr}$	22,433	4,589	2,607	1,200	0,00	—0,681
$—\lg K'_{N_2}$	159,620	52,669	41,097	31,540	23,392	18,096
$—\lg a^3_{Sr}\cdot p_{N_2}$	55,870	13,000	8,064	3,857	0,826	—3,187
			Равновесие Sr₃N₂—Sr			
$—\lg p_{N_2}$	55,870	13,000	8,064	3,857	0,826	(—3,187)* —1,144
$—\lg p_N$	107,745	32,835	24,581	17,699	12,109	8,476
$—\lg \Sigma p$	22,433	4,589	2,607	1,199	—0,060	—1,273
Объемный состав, %:						
Sr	100	100	100	99,78	87,01	25,61
N_2	—	—	—	0,22	12,99	74,39
			Диссоциация Sr₃N₂			
$—\lg p_{Sr}$	30,673	6,573	3,852	1,745	0,087	—0,681**
$—\lg p_{N_2}$	31,150	7,050	4,329	2,222	0,564	—1,144
$—\lg p_N$	95,385	29,859	22,713	16,881	11,978	8,476
$—\lg \Sigma p$	30,548	6,448	3,727	1,620	—0,038	—1,273
$—\lg a_{Sr}$	8,240	1,984	1,245	0,545	0,087	0,00
Объемный состав, %:						
Sr	75	75	75	75	75	25,61
N_2	25	25	25	25	25	74,39

* При $p_{Sr}=1$ атм. ** При $\lg p^{\circ}_{Sr}=0,681$.

5. СИСТЕМА Ba—N

Давление насыщенного пара бария по данным [28]:

T, К	298—1000	1000—2120
$\lg p^{\circ}_{Ba}$	$—9167/T+5,010$	$—7869/T+3,712$

Для нитрида бария Ba_3N_2 изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях составляет:

$\Delta G^{\circ}_{T(Ba_3N_2)}$	$\lg a^3_{Ba}\cdot p_{N_2}$	T, К	
$—364\,008+240,16T$	$—12\,012/T+12,544$	298—1000 [22]	(21.19)
$—375\,807+274,51T$	$—19\,628/T+14,338$	1002—1273 [26]	(21.20)
$—375\,683+239,50T$	$—19\,622/T+12,509$	1067—1275 [22]	(21.21)

Расчет по уравнениям (21.19)—(21.21) дает не согласующиеся результаты прн температуре плавления барня.

Еслн за основу принять уравнение (21.19) для твердого барня н учесть энтропню плавлення по закону Дюлонга н Птн, то для жидкого барня получим:

$$\Delta G^{\circ}_T=—391\,600+267,77T;\ \lg a^3_{Ba}\cdot p_{N_2}=—20\,453/T+13,985\ (1002—1273\ К). \qquad (21.22)$$

Расчет по уравнению (21.22) дает среднйй результат по сравнению с результатами расчета по уравнениям (21.20) и (21.21), поэтому прннимаем для расчетов уравнение (21.22). Учнтывая $\Delta G_{пл(Ba_3N_2)}=58\,580—46,0T$, для жидкого Ba_3N_2 получнм:

$$\Delta G^{\circ}_T=—333\,020+221,77T;\quad \lg a^3_{Ba}\cdot p_{N_2}=—17\,394/T+11,583\ (1273—1500\ К).$$

Термоднпамнческне константы системы Ba—N н результаты расчетов равновесня $Ba_3N_2—Ba$ и днссоциацин Ba_3N_2 приведены в табл. 21.6. Днссоцнацню Ba_3N_2 рассчитываем по упрощенному уравнению (21.4).

ТАБЛИЦА 21.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ba—N И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ $Ba_3N_2—Ba$ И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ Ba_3N_2

Параметры	Температура, К				
	298	1000	1171	1273	1500
			Система Ba—N		
$—\lg p^{\circ}_{Ba}$	25,736	4,157	3,008	2,469	1,534
$—\lg a^3_{Ba}\cdot p_{N_2}$	51,223	6,468	3,481	2,082	0,013
			Равновесие Ba₃N₂—Ba		
$—\lg p_{N_2}$	51,223	6,468	3,481	2,082	0,013
$—\lg \Sigma p$	25,736	4,155	2,882	1,933	0,000
Объемный состав, %:					
Ba	100,0	99,51	74,82	29,09	2,92
N_2	—	0,49	25,18	70,91	97,08
			Диссоциация Ba₃N₂		
$—\lg p_{Ba}$	31,989	4,616	3,007	—	—
$—\lg p_{N_2}$	32,466	5,093	3,484	—	—
$—\lg \Sigma p$	31,864	4,491	2,882	—	—
$—\lg a_{Ba}$	6,253	0,459	0,00	—	—
Объемный состав, %:					
Ba	75	75	75	—	—
N_2	25	25	25	—	—

Суммарное давленне газовой фазы над системой $Ba_3N_2—Ba_ж$ в интервале 1000—1500 К получнм: $\lg \Sigma p=—16\,260/T+10,840$. Температура кипення системы $Ba_3N_2—Ba_ж$ составляет 1500 К.

Результаты расчета равновесия Ba_3N_2—Ba и диссоциации Ba_3N_2 показывают, что конгруэнтность диссоциации Ba_3N_2 сохраняется только до 1171 К. Активность бария в продуктах диссоциации $\lg a_{Ba} = -3148/T + 2{,}689$ равна 1 при 1171 К.

Для суммарного давления газовой фазы при диссоциации Ba_3N_2 получим:

T, К	298—1000	1000—1171
$\lg \Sigma p$	$-11\,628/T+7{,}137$	$-11\,018/T+6{,}527$

Ниже приведены основные параметры нитридов ЩЗЭ.

Соединения	Be_3N_2*	Mg_3N_2*	Ca_3N_2*	Sr_3N_2*	Ba_3N_2**
$T_{пл}$, К	2472	—	1468	1300	1273
$T_{кип}$, К	2790	1655	1834	1640	1500

* Конгруэнтно.
** Конгруэнтно до 1171 К.

Глава 22
НИТРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Все лантаноиды образуют тугоплавкие нитриды вида *Ln*N.

1. СИСТЕМА Sc—N

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида ScN из компонентов в стандартных состояниях [26] определяется выражением:

$$\Delta G^\circ_T = -313\,800 + 98{,}32T \ (298\text{—}1812 \text{ К}). \qquad (22.1)$$

Для насыщенного пара скандия по данным [28] получено:

$$\lg p^\circ_{Sc} = -19\,617/T + 6{,}935 \ (298\text{—}1609 \text{ К});$$
$$\lg p^\circ_{Sc} = -18\,688/T + 6{,}358 \ (1609\text{—}1814 \text{ К}); \qquad (22.2)$$
$$\lg p^\circ_{Sc} = -17\,253/T + 5{,}666 \ (1814\text{—}3000 \text{ К}).$$

Температура кипения скандия по уравнению (22.2) равна 3045 К, а по данным работы [39] 3104 К. Температура плавления ScN составляет 2850 К [24], 2900 К [22], 2923 К [27]. Для константы разложения нитрида ScN по уравнению (22.1) получим:

$$\lg a^2_{Sc} \cdot p_{N_2} = -32\,780/T + 10{,}271 \ (298\text{—}1812 \text{ К}). \qquad (22.3)$$

По данным [24], с учетом $\Delta\Phi''_T$ реакции образования $2Sc + N_2 = 2ScN$ получим:

$$\Delta G^\circ_T = -603\,333 + 185{,}77T \ (298\text{—}1814 \text{ К}); \quad \lg a^2_{Sc} \cdot p_{N_2} = -31\,512/T + 9{,}703;$$
$$\Delta G^\circ_T = -631\,533 + 201{,}33T \ (1814\text{—}2923 \text{ К}); \quad \lg a^2_{Sc} \cdot p_{N_2} = -32\,985/T + 10{,}516; \qquad (22.4)$$
$$\Delta G^\circ_T = -509\,235 + 159{,}49T \ (2923\text{—}3155 \text{ К}); \quad \lg p^2_{Sc} \cdot p_{N_2} = -26\,597/T + 8{,}330.$$

Для газообразного ScN в работе [21] по оценке приводится $D_0 = 464 \pm$кДж/моль. По уравнению (1.36) для константы атомизации газообразного ScN получим:

$$\lg K'_{ScN} = -(24\,870 \pm 4370)/T + 5{,}850 \pm 0{,}188. \qquad (22.5)$$

Термодинамические константы системы Sc—N приведены в табл. 22.1.

Константы образования ScN, приведенные в табл. 22.1, рассчитаны по уравнениям (22.4). Давления азота в условиях равновесия ScN—Sc существенно ниже давлений насыщенного пара скандия. Следовательно, диссоциация ScN должна быть конгруэнтной и балансовое уравнение при диссоциации ScN будет иметь вид: $\Sigma p_{Sc} = \Sigma p_N$, или, учитывая, что $\Sigma p_{Sc} = p_{Sc} + p^\circ_{ScN}$, а $\Sigma p_N = p_N + 2p_{N_2} + p^\circ_{ScN}$, получим:

$$p_{Sc} = p_N + 2p_{N_2}. \qquad (22.6)$$

Кроме того, при $p_N \ll p_{N_2}$ уравнение (22.6) упрощается: $p_{Sc} = 2p_{N_2}$.

Используя упрощенное уравнение (22.6) и константу образования ScN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

$$\lg p_{Sc} = \frac{1}{3}\left(2\lg p^\circ_{Sc} + \lg a^2_{Sc} \cdot p_{N_2} + 0{,}301\right). \qquad (22.7)$$

ТАБЛИЦА 22.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Sc—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ Sc—ScN И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ScN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1609	1814	2000	2500	2923	3045
Система Sc—N								
$-\lg p^\circ_{Sc}$	58,863	12,564	5,257	3,945	3,036	1,303	0,236	0,00
$-\lg a^2_{Sc} \cdot p_{N_2}$	95,989	21,809	9,882	7,668	5,977	2,678	0,769	0,405
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	24,163	20,656	18,096	13,075	10,160	9,471
$-\lg K'_{ScN}$	77,564	19,020	9,607	7,860	6,585	4,098	2,658	2,317
Равновесие Sc—ScN								
$-\lg p_{N_2}$	95,989	21,809	9,882	7,668	5,977	2,678	0,769	0,405
$-\lg p_N$	127,807	32,437	17,023	14,162	12,037	7,877	5,465	4,938
$-\lg p^\circ_{ScN}$	109,204	25,981	12,673	10,247	8,488	5,982	3,043	2,621
$-\lg \Sigma p$	58,863	12,564	5,257	3,945	3,035	1,285	0,124	—0,145
Объемный состав, %:								
Sc	100,0	100,0	100,0	99,98	99,89	96,93	77,24	71,66
N_2	—	—	—	0,02	0,11	4,05	22,64	28,19
ScN	—	—	—	—	—	0,02	0,12	0,17
Диссоциация ScN								
$-\lg p_{Sc}$	71,138	15,545	6,698	5,086	3,916	1,661	0,313	0,035
$-\lg p_{N_2}$	71,439	15,846	6,999	5,387	4,217	1,962	0,614	0,336
$-\lg p_N$	115,252	29,455	15,581	13,022	11,157	7,519	5,387	4,904
$-\lg p^\circ_{ScN}$	109,204	25,981	12,673	10,247	8,488	5,082	3,043	2,621
$-\lg \Sigma p$	70,962	15,369	6,522	4,910	3,740	1,485	0,136	—0,142
$\lg a_{Sc}$	12,275	2,981	1,441	1,141	0,880	0,358	0,100	0,035
ScN, %	—	—	—	—	0,002	0,025	0,125	0,17

Парциальные давлення скандия и азота рассчнтаны по уравнениям (22.4) н (22.7). Как видно нз результатов расчета, концентрацня атомарного азота в продуктах днссоцнацнн нитрида скандня <0,01% и, следовательно, нспользование упрощенного уравнення (22.6) вполне оправдано. Концентрация газообразного ннтрнда скандия как в условиях равновесня ScN—Sc, так н при диссоциацин ScN достигает 0,01% только при температурах >2000 К. Если энергия атомизацни D_0, ScN существенно выше (согласно пределам точности ~540 кДж/моль ScN), то концентрацня ScN в газовой фазе может составить несколько процентов. Прн миннмальной велнчине D_0 н 3000 К концентрацня ScN в газовой фазе составнт 0,01%.

Для давления компонентов, суммарного давления газовой фазы и актнвности скандия в продуктах днссоциацнн нитрида скандия получим:

T, К	1000—1814	1814+2923	2923—3045
$\lg p_{N_2}$	$-23308/T+7{,}462$	$-22820/T+7{,}193$	$-20\,282/T+6{,}325$
$\lg p_{Sc}$	$-23308/T+7{,}763$	$-22820/T+7{,}494$	$-20282/T+6{,}626$
$\lg \Sigma p$	$-23308/T+7{,}939$	$-22820/T+7{,}670$	$-20282/T+6{,}802$
$\lg a_{Sc}$	$-4100/T+1{,}119$	$-5087/T+1{,}663$	$-3064/T+0{,}971$

Температура, прн которой актнвность скандия равна 1, т. е. днссоцнация ннтрнда скандия перестает быть конгруэнтной, составляет 3155 К. Давленне газовой фазы прн 3155 К равно 2,36 атм. Температура кнпения нитрида скандня (прн $\Sigma p = 1$ атм) составляет 2982 К, т. е. несколько ниже температуры кнпения скандня.

Из прнведенного анализа следует, что нитрнд скандия днссоциирует конгруэнтно в широком ннтервале температур — вплоть до температуры кипения скандня.

2. СИСТЕМА Y—N

В системе Y—N установлено образованне нитрнда YN в конденснрованном н газообразном состояннях.

Для изменення энергнн Гнббса при образованнн YN из компонентов в стандартных состояннях прн $\Delta H^\circ_{f,298} = -297\,900$ Дж/моль [27] с учетом нзменення прнведенного термодннамнческого потенцнала по данным [24] получены следующие уравнения:

T, К	298—1000	1000—1799	1799—2500
ΔG°_T	$-294805+83{,}09T$	$-302420+90{,}71T$	$-297590+88{,}03T$
$\lg a^2_Y \cdot p_{N_2}$	$-30795/T+8{,}680$	$-31591/T+9{,}476$	$-31086/T+9{,}196$

Туркдоган [26] по данным [23] для ннтервала 298—1799 К приводит выражение $\Delta G^\circ_T = -297060+99{,}58T$. Для насыщенного пара нттрия по данным [28] получено:

T, К	298—1000	1000—1801
$\lg p^\circ_Y$	$-22101/T+6{,}929$	$-21733/T+6{,}561$

T,К	1801—3000	3000—3600	
$\lg p^\circ_Y$	$-20105/T+5{,}657$	$-19400/T+5{,}423$	(22.9)

Для газообразного ннтрнда нттрня энергня атомнзацнн оценена [21] равной 477±63 кДж/моль. По уравненню (1.36) для константы атомизацин получнм:

$$\lg K'_{YN} = -(25525 \pm 3300)/T + 5{,}873 \pm 0{,}141. \quad (22.10)$$

ТАБЛИЦА 22.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Y—N
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ YN—Y
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ YN

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1500	1801	2000	2283	2500	2860	2911	3310
Система Y—N										
$-\lg p^\circ_Y$	67,199	15,172	7,901	5,506	4,376	3,149	2,361	1,373	1,250	0,439
$-\lg a^2_Y \cdot p_{N_2}$	94,607	22,115	11,585	8,064	6,347	4,420	3,238	1,674	1,483	0,196
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	20,855	18,096	14,981	13,075	10,539	10,231	8,142
$-\lg K'_{YN}$	79,733	19,647	11,139	8,295	6,885	5,302	4,332	3,047	2,890	1,833
Равновесие YN—Y										
$-\lg p_{N_2}$	94,607	22,115	11,585	8,064	6,347	4,420	3,238	1,674	1,483	0,196
$-\lg p_N$	127,114	32,590	19,012	14,460	12,222	9,701	8,157	6,107	5,857	4,169
$-\lg p^\circ_{YN}$	114,580	28,115	15,777	11,671	9,713	7,548	6,186	4,433	4,217	2,775
$-\lg \Sigma p$	67,199	15,172	7,901	5,505	4,371	3,126	2,307	1,197	1,050	−0,001
Объемный состав, %:										
Y	100,0	100,0	99,98	99,72	98,94	94,91	88,27	66,63	63,06	36,30
N_2	—	—	0,02	0,28	1,06	5,09	11,72	33,31	36,87	63,53
YN	—	—	—	—	—	0,004	0,01	0,06	0,07	0,17
Диссоциация YN										
$-\lg p_Y$	76,235	17,386	9,029	6,258	4,933	3,472	2,553	1,373	—	—
$-\lg p_{N_2}$	76,536	17,687	9,330	6,559	5,234	3,773	2,854	1,674	—	—
$-\lg p_N$	118,078	30,376	17,885	13,707	11,665	9,377	7,965	6,107	—	—
$-\lg p^\circ_{YN}$	114,580	28,115	15,777	11,671	9,713	7,548	6,186	4,433	—	—
$-\lg \Sigma p$	76,059	17,211	8,853	6,082	4,757	3,296	2,377	1,197	—	—
$-\lg a_Y$	9,036	2,214	1,128	0,752	0,557	0,323	0,192	0,00	—	—
NY, %	—	—	—	—	—	—	0,01	0,06	—	—

Термодинамические константы системы Y—N, результаты расчетов равновесия YN—Y и диссоциации YN приведены в табл. 22.2.

Диссоциацию YN рассчитывали по уравнениям, аналогичным соответствующим уравнениям для нитрида скандия. Из данных табл. 22.2 следует, что конгруэнтный характер диссоциации нитрида иттрия по результатам расчета должен иметь место до 2860 К. При более высоких температурах в продуктах диссоциации YN в газовой фазе обеспечивается давление насыщенного пара иттрия и диссоциация приобретает конденсатный характер.

Для компонентов газовой фазы и суммарного давления при конгруэнтном переходе YN в газовую фазу получено:

T, К	298—1000	1000—1801	1801—2860
$\lg p_{N_2}$	$-24999/T+7{,}312$	$-25021/T+7{,}334$	$-23760/T+6{,}634$
$\lg p_Y$	$-24999/T+7{,}613$	$-25021/T+7{,}635$	$-23760/T+6{,}935$
$\lg \Sigma p$	$-24999/T+7{,}789$	$-25021/T+7{,}811$	$-23760/T+7{,}111$
$\lg a_Y$	$-2898/T+0{,}684$	$-3287/T+1{,}073$	$-3660/T+1{,}280$
$\lg p^\circ_{YN}$	$-36730/T+8{,}616$	$-36973/T+8{,}858$	$-35205/T+7{,}876$

Для давления газообразного нитрида иттрия справедливо все сказанное для газообразного нитрида скандия, поскольку энергия атомизации его определена с большой погрешностью.

При температурах >2860 К переход YN в газовую фазу протекает с образованием новой фазы, жидкого иттрия, конгруэнтность испарения нарушается.

Для высокотемпературного интервала (>2860 К) можно записать уравнение:

$$\lg \Sigma p = -25202/T+7{,}615. \qquad (22.11)$$

Температура кипения системы YN—Y, согласно уравнению (22.11), составит 3310 К, на 300 К ниже температуры кипения иттрия. Однако необходимо учитывать, что плавление нитрида иттрия и переход азота в раствор в жидком иттрии понижают давление газовой фазы над рассматриваемой системой. Предельная растворимость азота в твердом иттрии, по данным [27], составляет: $\lg [N] = -2540/T+1{,}92$(873—1723 К), где [N] — атомное содержание азота, %. Растворимость азота в жидком иттрии не установлена.

3. СИСТЕМА La—N

В системе La—N образуются $LaN_{тв}$ и $LaN_{г}$. Температура плавления LaN по данным [24] составляет 3160 К, температуры плавления и кипения лантана 1193 К [24,28] и 3687 К [28], 3730 К [39]. Для насыщенного пара лантана по данным [26,28] получено:

T, К	298—1193	1193—2000	2000—3687
$\lg p^\circ_{La}$	$-22421/T+6{,}425$	$-21821/T+5{,}923$	$-21803/T+5{,}914$

$$\lg p^\circ_{La} = -21744/T+5{,}892 \text{ (1193—3730 К) [26,28]}. \qquad (22.12)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании LaN из компонентов в стандартных состояниях с учетом $\Delta H^\circ_{f,298} = -301\,250$ Дж/моль и $\Delta\Phi''_{T(LaN)}$ по данным [24] получено

T, К	298—1193	1193—3160	3160—3687
$\Delta G^\circ_{T(LaN)}$	$-299400+83{,}93T$	$-301250+85{,}48T$	$-253650+70{,}42T$
$\lg a^2_{La}\cdot p_{N_2}$	$-31276/T+8{,}767$	$-31473/T+8{,}929$	$-26494/T+7{,}356$

(22.13)

ТАБЛИЦА 22.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ La—N, ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ LaN—La И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ LaN

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1193	1500	2000	2500	2916	3000	3160	3687
Система La—N										
$-\lg p^\circ_{La}$	68,774	15,978	12,368	8,623	4,988	2,808	1,563	1,355	0,986	0,00
$-\lg a^2_{La}\cdot p_{N_2}$	96,133	22,509	17,450	12,053	6,808	3,660	1,864	1,562	1,029	—0,170
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	34,985	26,439	18,096	13,075	10,202	9,719	8,867	6,581
$-\lg K'_{LaN}$	86,238	21,526	17,079	12,363	7,781	5,032	3,463	3,199	2,735	1,492
Равновесие LaN—La										
$-\lg p_{N_2}$	96,133	22,509	17,450	12,053	6,803	3,660	1,864	1,562	1,029	—0,170
$-\lg p_N$	127,877	32,787	26,218	19,246	12,450	8,368	6,033	5,641	4,948	3,206
$-\lg p^\circ_{LaN}$	110,413	27,239	21,507	15,506	9,657	6,144	4,133	3,797	3,199	1,714
$-\lg \Sigma p$	68,774	15,978	12,368	8,623	4,981	2,751	1,386	1,144	0,705	—0,398
Объемный состав, %:										
La	100,0	100,0	100,0	99,96	98,49	87,64	66,55	61,56	52,30	40,02
N_2	—	—	—	0,04	1,51	12,32	33,27	38,22	47,37	59,19
N	—	—	—	—	—	—	—	0,002	0,006	0,02
LaN	—	—	—	—	—	0,04	0,18	0,22	0,32	0,77
Диссоциация LaN										
$-\lg p_{La}$	77,793	18,055	13,962	9,666	5,494	2,992	1,563	—	—	—
$-\lg p_{N_2}$	78,094	18,356	14,263	9,967	5,795	3,293	1,864	—	—	—
$-\lg p_N$	118,857	30,710	24,624	18,203	11,946	8,184	6,033	—	—	—
$-\lg p^\circ_{LaN}$	110,413	27,239	21,507	15,506	9,657	6,144	4,133	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	77,617	17,879	13,786	9,490	5,318	2,816	1,386	—	—	—
$-\lg a_{La}$	9,019	2,077	1,418	1,043	0,506	0,184	0,00	—	—	—
LaN, %	—	—	—	—	0,005	0,05	0,18	—	—	—

Эти уравнения удовлетворительно согласуются с данными других справочных изданий [23, 25, 26].

Энергия атомизации газообразного LaN по данным [21] $D_{0\,(LaN_г)} = 515 \pm 42$ кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K'_{LaN} = -(27490 \pm 2200)/T + 5{,}964 \pm 0{,}096. \qquad (22.14)$$

Термодинамические константы системы La—N, параметры газовой фазы в условиях равновесия системы LaN—La и при диссоциации LaN приведены в табл. 22.3.

Расчет диссоциации LaN по уравнениям, подобным ScN. Из табл. 22.3 следует, что при 2916 К в условиях равновесия фаз LaN—$La_ж$ и при диссоциации LaN составы газовой фазы совпадают. Следовательно, конгруэнтный характер диссоциации LaN имеет место только до этой температуры. При температурах >2916 К продуктом диссоциации является жидкий лантан. Для газовой фазы при конгруэнтной диссоциации LaN получены следующие уравнения:

T, К	298—1193	1193—2916	
$\lg p_{N_2}$	$-25372/T+6{,}959$	$-25034/T+6{,}721$	(22.15)
$\lg p_{La}$	$-25372/T+7{,}270$	$-25034/T+7{,}022$	
$\lg p^\circ_{LaN}$	$-35340/T+8{,}115$	$-35080/T+7{,}897$	
$\lg \Sigma p$	$-25372/T+7{,}436$	$-25034/T+7{,}198$	

Для диссоциации LaN с образованием конденсированной фазы жидкого лантана для суммарного давления газовой фазы над системой LaN—$La_ж$ получено:

$$\lg \Sigma p = -25718/T + 7{,}433 \ (2916—3160 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -24385/T + 7{,}012 \ (3160—3687 \text{ К}). \qquad (22.16)$$

Температура кипения системы LaN—$La_ж$ по уравнению (22.16) 3477 К, на 20 К ниже температуры кипения лантана.

Однако азот растворим в лантане, и эта граница может смещаться. Отсутствие данных о растворах азота в лантане не позволяет провести соответствующие оценки.

4. СИСТЕМА Ce—N

В системе Ce—N образуется нитрид CeN в конденсированном и газообразном состояниях. Температуры плавления и кипения церия составляют 1071 и 3699 К соответственно [39]. Анализ ряда данных позволяет вывести следующие уравнения для давления насыщенного пара церия:

T, К	298—1071	1071—3699	
$\lg p^\circ_{Ce}$	$-21312/T+5{,}573$	$-21596/T+5{,}838$	(22.17)

Уравнение (22.17) для жидкого церия абсолютно совпадает с предложенным Турдкоганом [26]: $\lg p^\circ_{Ce} = -21606/T + 5{,}839$ (1071—3699 К).

Температура плавления CeN составляет 2848 К. Тепловой эффект образования нитрида церия, по данным разных авторов, существенно различается: по данным [25] -326 ± 37 кДж/моль, по данным [24] -377 ± 17 кДж/моль, по данным [15] -326 ± 25 кДж/моль. Принимаем $\Delta H^\circ_{f,298} = -326$ кДж/моль. Используя данные о приведенных термодинамических потенциалах по [24] для изменения энергии Гиббса при образовании CeN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

T, К	298—1071	1071—2848	
$\Delta G^\circ_{T(CeN)}$	$-324340+87{,}78T$	$-335320+98{,}03T$	
$\lg a^2_{Ce} \cdot p_{N_2}$	$-33881/T+9{,}170$	$-35028/T+10{,}240$	(22.18)
$\lg a^2_{Ce} \cdot p_{N_2}$	$-34059/T+10{,}887$	$-35206/T+11{,}949$ [15]	(22.19)

По данным [22], для суммарного давления в интервале 2029—2469 К получено уравнение: $\lg \Sigma p = -34\,158/T + 10{,}954$. Для расчетов принимаем уравнения (22.18). Энергия атомизации молекулы CeN по данным [24] составляет 516,8 кДж/моль. Для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{CeN} = -27620/T + 5{,}968. \qquad (22.20)$$

Термодинамические константы системы Ce—N и параметры газовой фазы над системой CeN—Ce и при диссоциации CeN приведены в табл. 22.4.

ТАБЛИЦА 22.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ce—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ CeN—Ce И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ CeN

Параметры	Температура, К								
	298	1071	1500	2000	2300	2500	2848	3000	3520
Система Ce—N									
$-\lg p^\circ_{Ce}$	65,908	14,326	8,559	4,960	3,552	2,800	1,745	1,361	0,297
$-\lg a^2_{Ce} \times p_{N_2}$	104,467	22,465	13,112	7,254	4,990	3,771	2,059	1,514	0,003
$-\lg K'_{N_2}$	156,620	39,754	26,439	18,096	14,823	13,075	10,613	9,719	7,231
$-\lg K'_{CeN}$	86,670	19,821	12,445	7,842	6,041	5,080	3,730	3,239	1,879
Равновесие CeN—Ce									
$-\lg p_{N_2}$	104,467	22,465	13,112	7,274	4,990	3,771	2,059	1,514	0,003
$-\lg p_N$	132,044	31,110	19,776	12,685	9,907	8,423	6,336	5,617	3,617
$-\lg p^\circ_{CeN}$	111,282	25,615	15,890	9,803	7,418	6,143	4,351	3,739	2,035
$-\lg \Sigma p$	65,908	14,326	8,559	4,958	3,536	2,756	1,573	1,129	−0,178
Объемный состав, %:									
Ce	100,0	100,0	100,0	99,52	96,47	90,30	67,23	58,52	33,48
N_2	—	—	0,003	0,48	3,52	9,66	32,60	41,17	65,89
N	—	—	—	—	—	—	0,002	0,003	0,02
CeN	—	—	—	—	0,01	0,04	0,17	0,25	0,61
Диссоциация CeN									
$-\lg p_{Ce}$	78,661	16,939	9,976	5,631	3,931	3,023	1,749	—	—
$-\lg p_{N_2}$	78,962	17,240	10,277	5,932	4,232	3,324	2,050	—	—
$-\lg p_N$	119,291	28,497	18,358	12,014	9,528	8,200	6,332	—	—
$-\lg p^\circ_{CeN}$	111,282	25,615	15,890	9,803	7,418	6,143	4,351	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,485	16,763	9,800	5,455	3,755	2,847	1,572	—	—
$-\lg a_{Ce}$	12,753	2,613	1,417	0,671	0,378	0,223	0,004	—	—
CeN, %	—	—	—	0,004	0,02	0,05	0,17	—	—

8 Зак. 523

Как следует из табл. 22.4, вблизи температуры 2848 К диссоциация CeN перестает быть конгруэнтной и при более высоких температурах протекает с образованием конденсированной фазы жидкого церия. Не исключено, что предполагаемая температура плавления CeN в действительности соответствует появлению жидкого расплава церия. Для компонентов газовой фазы при диссоциации нитрида церия получены следующие уравнения:

T, К	298—1071	1071—2848
$\lg p_{N_2}$	$-25502/T+6{,}601$	$-26074/T+7{,}105$
$\lg p_{Ce}$	$-25502/T+6{,}902$	$+26074/T+7{,}406$
$\lg p^{\circ}_{CeN}$	$-35395/T+7{,}434$	$-36500/T+8{,}465$
$\lg \Sigma p$	$-25502/T+7{,}048$	$-26074/T+7{,}582$
$\lg a_{Ce}$	$-4190/T+1{,}299$	$-4482/T+1{,}572$

Активность церия в продуктах диссоциации нитрида равна 1 при 2852 К. При температурах >2852 К диссоциация нитрида церия приобретает конденсатный характер. Для суммарного давления газовой фазы при 2852—3520 К получим: $\lg \Sigma p = -26092/T+7{,}588$. Температура кипения системы CeN—Ce равна 3438 К, т. е. на 250 К ниже температуры кипения церия.

Концентрация молекул CeN в газовой фазе <1% по данным оценки при температуре кипения. Растворимость азота в жидком церии может быть существенной, но данные отсутствуют.

5. СИСТЕМА Pr—N

Температуры плавления и кипения празеодима составляют 1204 и 3785 К [39]; $\Delta H^{\circ}_{s,298} = 372{,}750$ кДж/моль.

С учетом изменения приведенных термодинамических потенциалов при возгонке и испарении празеодима по данным [24] получены следующие уравнения для ΔG°_T и давлений насыщенного пара:

T, К	298—1204	1204—3785	
ΔG°_T	$370890-109{,}54T$	$350460-92{,}59T$	(22.21)
$\lg p^{\circ}_{Pr}$	$-19372/T+5{,}721$	$-18305/T+4{,}836$	

Температура плавления нитрида празеодима PrN составляет 2990 К [24]. Учитывая $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -313{,}8$ кДж/моль и изменение приведенных термодинамических потенциалов $\Delta\Phi^{\circ}_T$ по данным [24] для изменения энергии Гиббса при образовании PrN из компонентов в стандартных состояниях и константы реакции, получим следующие уравнения:

T, К	298—1204	1204—2900	
ΔG°_T	$-311640+89{,}54T$	$-313350+90{,}96T$	(22.22)
$\lg a^{2}_{Pr}\cdot p_{N_2}$	$-32554/T+9{,}353$	$-32733/T+9{,}495$	

Сведения о газообразном нитриде празеодима отсутствуют, но, как видно из анализа предыдущих систем, концентрация нитридов в газовой фазе мала.

Термодинамические константы системы Pr—N и параметры газовой фазы над системой PrN—Pr и при диссоциации PrN приведены в табл. 22.5.

В табл. 22.5 не приведен атомарный азот, поскольку его концентрация, как видно из предыдущего, мала. Как следует из табл. 22.5, конгруэнтный характер диссоциации нитрида празеодима сохраняется до 2900 К, которая практически совпадает с температурой плавления PrN.

Для газовой фазы при диссоциации PrN получены следующие уравнения:

T, К	298—1204	1204—2900
$\lg p_{N_2}$	$-23\,765/T+6{,}760$	$-23\,117/T+6{,}193$
$\lg p_{Pr}$	$-23\,765/T+7{,}061$	$-23\,117/T+6{,}494$
$\lg a_{Pr}$	$-4393/T+1{,}309$	$-4811/T+1{,}657$
$\lg \Sigma p$	$-23\,765/T+7{,}207$	$-23\,117/T+6{,}670$

Конгруэнтное испарение при диссоциации нитрида празеодима сохраняется до 2903 К. При более высоких температурах диссоциация нитрида празеодима протекает с выделением жидкой фазы празеодима. Для суммарного давления газовой фазы при температурах >2903 К по данным табл. 22.5 получим: $\lg \Sigma p = -26\,326/T+7{,}776$ (2903—3440 К).

Температура кипения системы PrN—Pr составляет 3386 К, т. е. на 400 К ниже температуры кипения жидкого празеодима. Результаты расчета данной системы менее надежны, чем для предыдущих, потому что тепловой эффект образования PrN принят по интерполяции в ряду лантаноидов.

ТАБЛИЦА 22.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pr—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PrN—Pr И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PrN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1204	1500	2000	2500	2900	3000	3440
Система Pr—N									
$-\lg p^{\circ}_{Pr}$	59,253	13,253	10,368	7,367	4,317	2,486	1,476	1,266	0,485
$-\lg a^{2}_{Pr}\times p_{N_2}$	99,826	23,274	17,688	12,312	6,600	3,593	1,784	1,407	0,000
Равновесие PrN—Pr									
$-\lg p_{N_2}$	99,826	23,274	17,688	12,312	6,600	3,593	1,784	1,407	0,000
$-\lg \Sigma p$	59,253	13,593	10,368	7,367	4,315	2,453	1,302	1,030	−0,123
Объемный состав, %:									
Pr	100,0	100,0	100,0	100,0	99,48	92,75	67,02	58,05	24,66
N_2	—	—	—	—	0,52	7,25	32,98	41,95	75,34
Диссоциация PrN									
$-\lg p_{Pr}$	72,677	16,720	12,707	8,915	4,978	2,755	1,478	—	—
$-\lg p_{N_2}$	72,978	17,021	13,008	9,216	5,279	3,056	1,779	—	—
$-\lg \Sigma p$	72,501	16,544	12,531	8,739	4,802	2,579	1,302	—	—
$-\lg a_{Pr}$	13,424	3,127	2,339	1,548	0,661	0,269	0,002	—	—

6. СИСТЕМА Nd—N

Температуры плавления и кипения неодима составляют 1289 и 3341 К [39], $\Delta H^\circ_{s,298} = 327{,}6$ кДж/моль. С учетом изменения приведенных термодинамических потенциалов при возгонке и испарении неодима по данным [24] получены следующие уравнения для изменения энергии Гиббса и давления насыщенного пара неодима:

T, К	298—1289	1289—3341	
ΔG°_T	325 770—112,01T	295 350—88,41T	
$\lg p^\circ_{Nd}$	$-17\,015/T+5{,}850$	$-15\,426/T+4{,}618$	(22.23)

Тепловой эффект образования NdN из компонентов в стандартных состояниях равен —313,8 кДж/моль.

Используя данные о приведенных потенциалах [24] для изменения энергии Гиббса при образовании NdN из компонентов в стандартных состояниях и константы, получим следующие уравнения:

T, К	298—1289	1289—3000	
ΔG°_T	$-312320+86{,}40T$	$-318140+90{,}92T$	
$\lg a^2_{Nd}\cdot p_{N_2}$	$-32\,625/T+9{,}025$	$-33233/T+9{,}497$	(22.24)

Температура плавления NdN составляет ~3000 К [24].

Учитывая, что при конгруэнтном испарении $p_{Nd} = 2p_{N_2}$ и при появлении конденсированной фазы жидкого неодима $p^\circ_{Nd} = 2p_{N_2}$, из совместного решения приведенных выше уравнений получим, что конгруэнтность диссоциации NdN сохраняется до 3437 К. При этом $\lg p^\circ_{Nd} = 0{,}130$, $\lg p_{N_2} = -0{,}171$ и суммарное давление газовой фазы составляет 2 атм.

Если принять, что температура 3000 К соответствует появлению в продуктах диссоциации жидкого неодима, необходимо внести коррективы в расчеты изменения энергии Гиббса при образовании NdN из компонентов в стандартных состояниях. Принимая, что конгруэнтность NdN сохраняется только до 3000 К, получим:

$$\lg p_{N_2} = \lg p^\circ_{Nd} - 0{,}301 = -0{,}825;$$

$$2\Delta G^\circ_{3000K(NdN)} = -0{,}825\cdot 3000\cdot 19{,}146 = -47\,386 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G^\circ_{3000K(NdN)} = -23\,693 \text{ Дж/моль NdN};$$

$$\Delta\Phi''_{3000K} = 89{,}45 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)};\ \Delta H_{3000K} = -292\,050 \text{ Дж/моль}.$$

При 1289 К $\Delta\Phi''_{1289} = 87{,}80$ Дж/(моль · К); $\Delta G^\circ_{1289K} = -178\,870$ Дж/моль; при 298 К $\Delta\Phi''_{298} = 91{,}29$ Дж/(моль · К); $\Delta G^\circ_{298K} = -264\,835$ Дж/моль. Отсюда получим

T, К	298—1289	1289—3000	
ΔG°_T	$-290\,700+86{,}73T$	$-295\,810+90{,}71T$	(22.25)
$\lg a^2_{Nd}\cdot p_{N_2}$	$-30\,367/T+9{,}060$	$-30\,900/T+9{,}475$	

Тепловой эффект образования NdN составляет $\Delta H^\circ_{f,298} = -292{,}06$ кДж/моль вместо принятого ранее —313,8 кДж/моль. Термодинамические константы для NdN по второму варианту и параметры газовой фазы над системой NdN—Nd и при диссоциации NdN приведены в табл. 22.6.

В соответствии с принятым допущением о потере конгруэнтности NdN при 3000 К составы газовой фазы при этой температуре как в условиях равновесия NdN—Nd, так и при диссоциации NdN совпадают.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации NdN получим следующие уравнения:

T, К	298—1289	1289—3000
$\lg p_{N_2}$	$-21\,724/T+6{,}919$	$-20\,587/T+6{,}037$
$\lg p_{Nd}$	$-21\,724/T+7{,}220$	$-20\,587/T+6{,}338$
$\lg \Sigma p$	$-21\,724/T+7{,}396$	$-20\,587/T+6{,}514$
$\lg a_{Nd}$	$-4322/T+1{,}070$	$-5160/T+1{,}720$

При температурах >3000 К для суммарного давления газовой фазы над системой NdN—$Nd_ж$ получим:

$$\lg \Sigma p = -22\,838/T+7{,}265. \qquad (22.26)$$

Температура кипения системы согласно уравнению (22.26) составляет 3144 К, т. е. ниже температуры кипения неодима на 200 К.

ТАБЛИЦА 22.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nd—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ NdN—Nd И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ NdN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1289	1500	2000	2500	3000	3341
Система Nd—N								
$-\lg p^\circ_{Nd}$	52,216	11,087	7,350	5,666	3,095	1,552	0,524	0,000
$-\lg a^2_{Nd}\times p_{N_2}$	92,791	21,307	14,499	11,125	5,975	2,885	0,825	—0,226
Равновесие NdN—Nd								
$-\lg p_{N_2}$	92,791	21,307	14,499	11,125	5,975	2,885	0,825	—0,226
$-\lg \Sigma p$	52,216	11,087	9,203	5,666	2,994	1,532	0,348	—0,429
Объемный состав, %:								
Nd	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	95,56	66,67	37,27
N_2	—	—	—	—	0,1	4,44	33,33	62,73
Диссоциация NdN								
$-\lg p_{Nd}$	65,641	14,393	9,633	7,385	3,955	1,896	0,524	—
$-\lg p_{N_2}$	65,942	14,694	9,934	7,686	4,256	2,197	0,825	—
$-\lg \Sigma p$	65,465	14,217	9,457	7,209	3,779	1,720	0,348	—
$-\lg a_{Nd}$	13,425	3,306	2,283	1,719	0,860	0,344	0,000	—

7. СИСТЕМА Pm—N

Температуры плавления и кипения прометия равны 1204 и 3785 К соответственно [39].

При равенстве температур плавления и кипения для празеодима и прометия принимаем одинаковыми их тепловые эффекты сублимации, т. е. $\Delta H^\circ_{s,298(Pm)} = 372{,}75$ кДж/моль и давление насыщенного пара при температуре плавления 1204 К $\lg p^\circ_{Pr} = \lg p^\circ_{Pm} = -10{,}368$. Отсюда для насыщенного пара прометия получим:

T, K	298—1204	1204—3785	
$\lg p^\circ_{Pm}$	$-19\,372/T+5{,}721$	$-18\,305/T+4{,}836$	(22.27)

Принимая тепловой эффект образования PmN из компонентов в стандартных состояниях по интерполяции между NdN и SmN равным $\Delta H^\circ_{f,298} = -303$ кДж/моль и усредненные термодинамические потенциалы для интервалов 298—1204 и 1204—3000 К $\Delta\Phi''_{T(\text{ср})}$ равным 88,7 и 89,53 Дж/(моль · К) для изменения энергии Гиббса и константы равновесия получим:

T, K	298—1204	1204—3000	
$\Delta G^\circ_{T(PmN)}$	$-302\,920+88{,}7T$	$-313\,800+89{,}53T$	
$\lg a^2_{Pm}\cdot p_{N_2}$	$-31\,643/T+9{,}266$	$-32\,780/T+10{,}210$	(22.28)

Термодинамические константы нитрида и параметры газовой фазы над системой PmN—Pm и при диссоциации PmN приведены в табл. 22.7.

ТАБЛИЦА 22.7.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pm—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PmN—Pm И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PmN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1204	1500	2000	2500	2550	3000	3210
				Система Pm—N					
$-\lg p^\circ_{Pm}$	59,253	13,651	10,364	7,367	4,317	2,486	2,342	1,266	0,866
$-\lg a^2_{Pm}\times p_{N_2}$	96,825	22,377	17,016	11,643	6,180	2,902	2,645	0,717	0,000
				Равновесие PmN—Pm					
$-\lg p_{N_2}$	96,825	22,377	17,016	11,643	6,180	2,902	2,645	0,717	0,000
$-\lg \Sigma p$	59,253	13,651	10,364	7,367	4,311	2,245	2,167	0,609	—0,055
Объемный состав, %:									
Pm	100,0	100,0	100,0	99,99	98,65	72,27	66,77	22,03	11,98
N_2	—	—	—	0,01	1,35	27,73	33,23	77,97	88,02
				Диссоциация PmN					
$-\lg p_{Pm}$	71,677	16,459	12,481	8,692	4,838	2,524	2,343	—	—
$-\lg p_{N_2}$	71,978	16,760	12,782	8,993	5,139	2,825	2,644	—	—
$-\lg \Sigma p$	71,501	16,283	12,305	8,516	4,662	2,348	2,167	—	—
$-\lg a_{Pm}$	12,424	2,808	2,117	1,325	0,521	0,038	0,001	—	—

Жидкая фаза прометия по результатам данной оценки появляется при 2550 К. Для газовой фазы при диссоциации PmN получим:

T, K	298—1204	1204—2550
$\lg p_{N_2}$	$-23\,458/T+6{,}702$	$-23\,125/T+6{,}424$
$\lg p_{Pm}$	$-23\,458/T+7{,}003$	$-23\,125/T+6{,}725$
$\lg \Sigma p$	$-23\,458/T+7{,}179$	$-23\,125/T+6{,}901$
$\lg a_{Pm}$	$-4084/T+1{,}275$	$-4827/T+1{,}892$

При температурах >2550 К суммарное давление газовой фазы над системой PmN—Pm составляет:

$$\lg \Sigma p = -27\,558/T+8{,}640, \qquad (22.29)$$

температура кипения системы 3190 К. Поскольку значительная часть термодинамических констант системы оценена приближенно, результаты данного расчета следует также рассматривать как приближенные.

8. СИСТЕМА Sm—N

Температуры плавления и кипения самария составляют 1345 и 2064 К соответственно [39]. Тепловой эффект сублимации самария $\Delta H^\circ_{s,298} = 206{,}7$ кДж/моль. Учитывая изменение приведенных термодинамических потенциалов $\Delta\Phi''_T$ при переходе самария из конденсированного в газообразное состояние, по данным [24] для давления насыщенного пара самария получим:

T, K	289—1190	1190—1345	1345—2064	
$\lg p^\circ_{Sm}$	$-10\,712/T+5{,}646$	$-10\,078/T+5{,}113$	$-9169/T+4{,}442$	(22.30)

Тепловой эффект образования SmN из компонентов в стандартных состояниях по данным [24] $\Delta H^\circ_{f,298} = -439$ кДж/моль. В работе [22] приведено значение этого параметра, равное —314 кДж/моль.

По данным [24], температура плавления SmN составляет 2930 К. Можно предположить, что эта температура соответствует появлению в системе жидкого самария в качестве продукта диссоциации SmN. Принимая тепловой эффект образования SmN по данным [22] и $\Delta\Phi''_T$ по данным [24] для $\Delta G^\circ_{T(SmN)}$ и константы, получим:

T, K	298—1345	1345—2930	
ΔG°_T	$-314\,860+87{,}40T$	$-328\,580+97{,}62T$	
$\lg a^2_{Sm}\cdot p_{N_2}$	$-32\,890/T+9{,}130$	$-34\,324/T+10{,}197$	(22.31)

Термодинамические константы системы Sm—N и параметры газовой фазы при диссоциации SmN приведены в табл. 22.8.

ТАБЛИЦА 22.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Sm—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ SmN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1190	1345	1500	2000	2064	2500	2930
				Система Sm—N					
$-\lg p^\circ_{Sm}$	30,282	5,066	3,357	2,380	1,671	0,142	0,000	—0,774	—1,313
$-\lg a^2_{Sm}\times p_{N_2}$	101,184	23,760	18,509	15,324	12,686	6,945	6,433	3,533	1,518
				Диссоциация SmN					
$-\lg p_{Sm}$	53,816	11,197	8,307	6,594	5,242	2,316	2,044	0,561	—0,470
$-\lg p_{N_2}$	54,117	11,498	8,608	6,895	5,543	2,617	2,345	0,862	—0,169
$-\lg \Sigma p$	53,640	11,021	8,131	6,418	5,066	2,140	1,868	0,385	—0,646
$-\lg a_{Sm}$	23,534	6,131	4,950	4,214	3,571	2,174	2,044	1,335	0,843

ТАБЛИЦА 22.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Eu—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ EuN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1090	1500	1870	2000	2200	2500	2693
Система Eu—N									
$-\lg p^{\circ}_{Eu}$	25,075	3,774	3,027	1,042	0,000	−0,275	−0,634	−1,065	−1,291
$-\lg a^2_{Eu}\cdot p^{*1}_{N_2}$	66,949	13,887	12,026	6,324	3,325	2,535	1,502	0,261	−0,390
$-\lg a^2_{Eu}\cdot p^{*2}_{N_2}$	99,932	23,721	21,048	12,881	8,585	7,453	5,972	4,195	3,262
Диссоциация Eu—N (вариант I)[*1]									
$-\lg p_{Eu}$	38,933	7,075	5,926	2,702	1,008	0,561	−0,022	0,523	−0,890
$-\lg p_{N_2}$	39,234	7,376	6,227	3,003	1,309	0,862	0,279	−0,222	−0,589
$-\lg \Sigma p$	38,757	6,899	5,750	2,526	0,832	0,385	−0,198	−0,699	−1,066
$-\lg a_{Eu}$	13,858	3,301	2,899	1,660	1,008	0,836	0,612	0,542	0,401
Диссоциация EuN (вариант II)[*2]									
$-\lg p_{Eu}$	49,927	10,323	8,934	4,888	2,761	2,201	1,468	0,621	0,126
$-\lg p_{N_2}$	50,228	10,624	9,235	5,189	3,062	2,502	1,769	0,922	0,427
$-\lg \Sigma p$	49,751	10,147	8,758	4,712	2,585	2,025	1,292	0,445	−0,050
$-\lg a_{Eu}$	24,852	6,549	5,907	3,840	2,761	2,476	2,102	1,686	1,417

[*1] По варианту I $\lg \Sigma p = -13\,850/T+6{,}039$ (1090—2693 К) температура кипения EuN 2128 К, а при 2840 К $\Sigma p=33$ атм.
[*2] По варианту II $\lg \Sigma p = -16\,129/T+6{,}039$ (1090—2693 К) температура кипения EuN=2670 К и при 2840 К $\Sigma p=2{,}3$ атм.

Равновесие SmN—Sm не приводится потому, что во всем интервале температуры газовая фаза состоит только из паров самария.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации SmN получим следующие уравнения:

T, К	298—1345	1345/—2930
$\lg p_{N_2}$	$-18\,089/T+6{,}554$	$-17\,564/T+6{,}164$
$\lg p_{Sm}$	$-18\,089/T+6{,}855$	$-17\,564/T+6{,}465$
$\lg \Sigma p$	$-18\,089/T+7{,}031$	$-17\,564/T+6{,}641$
$\lg a_{Sm}$	$-7401/T+1{,}288$	$-8381/T+2{,}018$

Суммарное давление газовой фазы равно 1 атм при 2645 К. Активность самария в продуктах диссоциации равна 1 при 4153 К. При этом давление газовой фазы равно 259 атм.

9. СИСТЕМА Eu—N

Температуры плавления и кипения европия составляют 1090 и 1870 К соответственно [39].

Для насыщенного пара европия получены уравнения:

T, К	298—1090	1090—2693	
$\lg p^{\circ}_{Eu}$	$-9049/T+5{,}275$	$-7900/T+4{,}225$	(22.32)

Температура плавления нитрида европия EuN составляет 2840 К [24]. Для $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (EuN) данные существенно различаются: —217,6 кДж/моль [25] и —313,8 кДж/моль (по оценке). Если принять тепловой эффект по данным [25] и $\Delta\Phi''_T$ по данным [24], то для энергии Гиббса и константы получим (вариант I):

T, К	298—1090	1090—2200	
ΔG°_T	$-215\,780+82{,}84T$	$-217\,650+84{,}56T$	
$\lg a^2_{Eu}\cdot p_{N_2}$	$-22\,541/T+8{,}654$	$-22\,736/T+8{,}833$	(22.33)

Если принять тепловой эффект —313,8 кДж/моль, получим (вариант II):

T, К	298—1090	1090—2693	
ΔG°_T	$-309\,825+82{,}84T$	$-311\,800+84{,}56T$	
$\lg a^2_{Eu}\cdot p_{N_2}$	$-32\,375/T+8{,}654$	$-32\,571/T+8{,}833$	(22.34)

В табл. 22.9 приведены термодинамические константы для EuN и при диссоциации EuN по двум вариантам.

Из сравнения видно, что предпочтительнее вариант II. Для активности европия в продуктах диссоциации при 1090—2693 К получим:

$\lg a_{Eu} = -4574/T+1{,}298$ (вариант I);

$\lg a_{Eu} = -8222/T+1{,}636$ (вариант II).

10. СИСТЕМА Gd—N

Температуры плавления и кипения гадолиния составляют 1585 и 3539 К соответственно [39].

Для насыщенного пара гадолиния получим следующие уравнения:

T, K	298—1533	1533—1585	1585—3539
$\lg p^{\circ}_{Gd}$	$-20\,705/T+6{,}408$	$-21\,774/T+7{,}106$	$-19\,012/T+5{,}372$

(22.35)

Тепловой эффект образования GdN $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ составляет —330±25 [22]; —313,8 [24] и —325,8±25 кДж/моль [25].

Принимаем $\Delta H^{\circ}_{f,298(GdN)}=-313{,}8$ кДж/моль и $\Delta\Phi''_T$ по данным [24]. Для $\Delta G^{\circ}_{T,f(GdN)}$ и константы получим:

T, K	298—1585	1585—2910
ΔG°_T	$-311\,540+74{,}43T$	$-317\,315+78{,}07T$
$\lg a^2_{Gd}\cdot p_{N_2}$	$-32\,544/T+7{,}775$	$-33\,147/T+8{,}156$

(22.36)

Температура плавления GdN по данным [24] 2910 K; учитывая $\Delta G_{пл(GdN)}=31\,660-10{,}88T$, для интервала 2910—3539 K получим:

$$\lg a^2_{Gd}\cdot p_{N_2}=-29\,840/T+7{,}02.$$

Термодинамические константы системы Gd—N и параметры газовой фазы над системой GdN—Gd и при диссоциации GdN приведены в табл. 22.10.

ТАБЛИЦА 22.10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Gd—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ GdN—Gd И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ GdN

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1585	2000	2500	2910	3200	3539
Система Gd—N								
$-\lg p^{\circ}_{Gd}$	63,037	14,297	6,623	4,134	2,233	1,161	0,569	0,00
$-\lg a^2_{Gd}\times p_{N_2}$	101,378	24,759	12,757	8,418	5,103	3,235	2,305	1,412
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	24,633	18,096	13,075	10,237	8,669	7,154
Равновесие GdN—Gd								
$-\lg p_{N_2}$	101,378	24,759	12,757	8,418	5,103	3,235	2,305	1,412
$-\lg p_N$	130,499	33,912	18,695	13,257	9,089	6,736	5,487	4,283
$-\lg \Sigma p$	63,037	14,297	6,623	4,134	2,232	1,157	0,561	—0,037
Объемный состав, %:								
Gd	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	99,16	98,20	96,26
N_2	—	—	—	0,005	0,13	0,84	1,80	3,73
N	—	—	—	—	—	—	—	0,005
Диссоциация GdN								
$-\lg p_{Gd}$	75,717	17,684	8,567	5,462	3,089	1,752	1,047	0,370
$-\lg p_{N_2}$	76,018	17,985	8,868	5,763	3,390	2,053	1,348	0,671
$-\lg p_N$	117,819	30,525	16,751	11,930	8,233	6,145	5,009	3,913
$-\lg \Sigma p$	75,541	17,508	8,391	5,286	2,913	1,576	0,871	0,194
$-\lg a_{Gd}$	12,680	3,387	1,944	1,328	0,856	0,591	0,457	0,370
N, %	—	—	—	—	—	—	0,007	0,02

Как видно из табл. 22.10, конгруэнтность возгонки нитрида гадолиния сохраняется до температуры кипения 3650 K и выше температуры кипения (до 5550 K).

Для компонентов газовой фазы при диссоциации GdN получим:

T, K	298—1585	1585—2910	2910—3539
$\lg p_{N_2}$	$-24\,659/T+6{,}690$	$-23\,723/T+6{,}099$	$-22\,627/T+5{,}723$
$\lg p_{Gd}$	$-24\,659/T+6{,}991$	$-23\,723/T+6{,}400$	$-22\,627/T+6{,}024$
$\lg \Sigma p$	$-24\,659/T+7{,}167$	$-23\,723/T+6{,}576$	$-22\,627/T+6{,}200$
$\lg a_{Gd}$	$-3943/T+0{,}543$	$-4710/T+1{,}028$	$-3618/T+0{,}652$

11. СИСТЕМА Tb—N

Температуры плавления и кипения тербия составляют 1630 и 3496 K соответственно [39]. При 1560 K в твердом состоянии тербий имеет полиморфное превращение. Для насыщенного пара тербия получим уравнения:

T, K	298—1560	1560—1630	1630—3496
$\lg p^{\circ}_{Tb}$	$-20\,201/T+6{,}444$	$-19\,434/T+5{,}953$	$-18\,231/T+5{,}215$

(22.38)

Нитриды GdN и DyN по данным [22] образуются с тепловым эффектом —313,8 кДж/моль. Такой же тепловой эффект принимаем и для TbN. Учитывая средние значения $\Delta\Phi''_T$ для GdN и DyN и используя их для определения $\Delta\Phi''_T$ нитрида тербия, получим:

T, K	298—1630	1630—3500
$\Delta G^{\circ}_{T(TbN)}$	$-313\,800+92{,}88T$	$-324\,595+99{,}50T$
$\lg a^2_{Tb}\cdot p_{N_2}$	$-32\,779/T+9{,}703$	$-33\,907/T+10{,}393$

(22.39)

Температура плавления TbN неизвестна, поэтому уравнение для константы используем до температуры кипения тербия. К тому же, как показывают расчеты диссоциации TbN, конгруэнтность сохраняется лишь до 2860 K, т. е. TbN, как и ряд других нитридов, по-видимому, диссоциирует без плавления.

Термодинамические константы системы Tb—N и параметры газовой фазы при равновесии TbN—Tb и при диссоциации TbN приведены в табл. 22.11.

Конгруэнтная диссоциация TbN, согласно приведенному выше анализу, имеет место до 2860 K. Для компонентов газовой фазы в продуктах диссоциации получим следующие уравнения:

T, K	298—1630	1630—2860
$\lg p_{N_2}$	$-24\,388/T+7{,}312$	$-23\,457/T+6{,}741$
$\lg p_{Tb}$	$-24\,388/T+7{,}613$	$-23\,457/T+7{,}042$
$\lg \Sigma p$	$-24\,388/T+7{,}789$	$-23\,457/T+7{,}218$
$\lg a_{Tb}$	$-4195/T+1{,}195$	$-5223/T+1{,}825$

При температурах >2860 K в продуктах диссоциации появляется фаза жидкого тербия. Для суммарного давления газовой фазы при $T>2860$ K получим:

$$\lg \Sigma p=-27\,637/T+8{,}679. \quad (22.40)$$

Температура кипения системы TbN—Tb$_ж$ 3184 K, т. е. на 300 K ниже температуры кипения тербия.

ТАБЛИЦА 22.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Tb—N
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ TbN—Tb
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ TbN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1630	2000	2500	2860	3000	3496
Система Tb—N								
$-\lg p^{\circ}_{Tb}$	61,310	13,757	5,970	3,901	2,077	1,159	0,862	0,000
$-\lg a^2_{Tb}\cdot p_{N_2}$	100,238	23,076	10,408	6,561	3,170	1,463	0,909	—0,694
Равновесие TbN—Tb								
$-\lg p_{N_2}$	100,238	23,076	10,408	6,561	3,170	1,463	0,909	—0,694
$-\lg \Sigma p$	61,310	13,757	5,970	3,900	2,043	0,984	0,584	—0,774
Объемный состав, %:								
Tb	100,0	100,0	100,0	99,78	92,53	66,82	52,70	16,83
N_2	—	—	0,004	0,22	7,47	33,18	47,30	83,17
Диссоциация TbN								
$-\lg p_{Tb}$	74,186	16,763	7,349	4,687	2,341	1,160	—	—
$-\lg p_{N_2}$	74,487	17,064	7,650	4,988	2,642	1,461	—	—
$-\lg \Sigma p$	74,010	16,587	7,173	4,511	2,165	0,984	—	—
$-\lg a_{Tb}$	12.876	3.006	1,379	0,786	0.264	0.001	—	—

12. СИСТЕМА Dy—N

Температуры плавления и кипения диспрозия составляют 1682 и 2835 К соответственно [39]. Кроме того, диспрозий претерпевает полиморфное превращение при 1657 К. Для насыщенного пара диспрозия получены следующие уравнения:

T, К	298—1657	1657—1682	1682—2835
$\lg p^{\circ}_{Dy}$	$-15\,822/T+6{,}047$	$-15\,496/T+5{,}851$	$-13\,231/T+4{,}667$

(22.41)

Тепловой эффект образования DyN по данным [22] составляет —313,8 кДж/моль.

Для $\Delta G^{\circ}_{T,f(\mathrm{DyN})}$ и константы равновесия получены следующие уравнения:

T, К	298—1682	1682—2835
ΔG°_T	$-313\,800+92{,}47T$	$324\,860+99{,}04T$
$\lg a^2_{Dy}\cdot p_{N_2}$	$-32\,780/T+9{,}659$	$-33\,935/T+10{,}345$

(22.42)

Термодинамические константы и параметры газовой фазы над системой DyN—Dy и при диссоциации DyN приведены в табл. 22.12.

Уравнения для параметров компонентов газовой фазы при диссоциации DyN приведены ниже:

T, К	298—1682	1682—3000
$\lg p_{N_2}$	$-21\,474/T+7{,}048$	$-20\,548/T+6{,}497$
$\lg p_{Dy}$	$-21\,474/T+7{,}349$	$-20\,548/T+6{,}798$
$\lg \Sigma p$	$-21\,474/T+7{,}525$	$-20\,548/T+6{,}974$
$\lg a_{Dy}$	$-5653/T+1{,}305$	$-6692/T+1{,}923$

(22.43)

Согласно уравнению (22.43) активность диспрозия достигает 1 лишь при 3480 К. Суммарное давление газовой фазы при этом составит 11,7 атм, температура кипения DyN 2946 К.

ТАБЛИЦА 22.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Dy—N
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ DyN—Dy
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ DyN

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1682	2000	2500	2835	3000
Система Dy—N							
$-\lg p^{\circ}_{Dy}$	47,020	9,775	3,362	1,949	0,625	0,000	—0,257
$-\lg a^2_{Dy}\cdot p_{N_2}$	100,286	23,121	9,830	6,623	3,229	1,625	0,967
Равновесие DyN—Dy							
$-\lg p_{N_2}$	100,286	23,121	9,830	6,623	3,229	1,625	0,967
$-\lg \Sigma p$	47,020	9,775	3,362	1,949	0,624	—0,010	—0,282
Объемный состав, %:							
Dy	100,0	100,0	100,0	100,0	99,75	97,68	94,37
N_2	—	—	—	—	0,25	2,32	5,63
Диссоциация DyN							
$-\lg p_{Dy}$	64,675	14,123	5,418	3,407	1,393	0,441	0,051
$-\lg p_{N_2}$	64,976	14,424	5,919	3,708	1,694	0,742	0,352
$-\lg \Sigma p$	64,499	13,947	5,242	3,231	1,217	0,265	—0,125
$-\lg a_{Dy}$	17,655	4,348	2,056	1,458	0,768	0,441	0,308

13. СИСТЕМА Ho—N

Температуры плавления и кипения гольмия составляют 1743 и 2968 К соответственно [39]. Кроме того, гольмий испытывает полиморфное превращение при 1701 К. Для насыщенного пара гольмия получены уравнения:

T, К	298—1701	1701—1743	1743—2968
$\lg p^{\circ}_{Ho}$	$-16\,149/T+6{,}140$	$-14\,471/T+5{,}154$	$-13\,298/T+$ $+4{,}480$

(22.44)

Тепловой эффект образования HoN составляет $\Delta H_{f,298}=$ $=-351{,}456$ кДж/моль. Для изменения энергии Гиббса при образовании HoN из компонентов и константы равновесия получено:

T, K	298—1743	1743—2968	
ΔG°_T	—351 456+83,68T	—363 640+90,67T	
$\lg a^2_{Ho} \cdot p_{N_2}$	—36 713/T+8,741	—37 986/T+9,471	(22.45)

Температура плавления HoN не установлена. Термодинамические константы системы Ho—N и параметры газовой фазы над системой HoN—Ho и при диссоциации HoN приведены в табл. 22.13.

ТАБЛИЦА 22.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ho—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ HoN

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1500	1743	2000	2500	2968	3500
Система Ho—N								
$-\lg p^\circ_{Ho}$	48,024	10,009	4,626	3,148	2,169	0,839	0,000	—0,681
$-\lg a^2_{Ho} \cdot p_{N_2}$	114,395	27,972	15,734	12,322	9,522	5,723	3,328	1,382
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	21,777	18,096	13,075	9,900	7,316
Диссоциация HoN								
$-\lg p_{Ho}$	70,047	15,896	8,228	6,106	4,520	2,357	1,009	—0,094
$-\lg p_{N_2}$	70,348	16,197	8,529	6,407	4,821	2,658	1,310	0,207
$-\lg p_N$	114,834	29,631	17,484	14,092	11,459	7,857	5,605	3,762
$-\lg \Sigma p$	69,871	15,720	8,052	5,930	4,344	2,181	0,833	—0,270
$-\lg a_{Ho}$	22,023	5,887	3,602	2,958	2,351	1,528	1,009	0,587
N, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,009

Параметры компонентов газовой фазы при диссоциации HoN приведены ниже:

T, K	298—1743	1743—3500	
$\lg p_{N_2}$	—22 998/T+6,787	—21 527/T+5,944	
$\lg p_{Ho}$	—22 998/T+7,088	—21 527/T+6,245	
$\lg \Sigma p$	—22 998/T+7,264	—21 527/T+6,421	(22.46)
$\lg a_{Ho}$	—6857/T+0,976	—8232/T+1,765	(22.47)

Максимальная температура, при которой диссоциация HoN является конгруэнтной, равна 4660 K. При 4660 K суммарное давление газовой фазы по оценке достигает 64 атм. Температура кипения HoN равна 3353 K.

14. СИСТЕМА Er—N

Температуры плавления и кипения эрбия составляют 1795 и 3136 K соответственно [39]. Для давления насыщенного пара эрбия получены уравнения:

T, K	298—1795	1795—3500	
$\lg p^\circ_{Er}$	—16 400/T+5,757	—14 188/T+4,524	(22.48)

Тепловой эффект образования ErN $\Delta H^\circ_{f,298}$ составляет —357,73±20 [24], —313,8 кДж/моль [22], последний, по-видимому, занижен. Для $\Delta G^\circ_{T(ErN)}$ и константы получены уравнения:

ТАБЛИЦА 22.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Er—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ErN—Er И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ErN

Параметры	Температура, K								
	298	1000	1500	1795	2000	2500	3000	3136	3500
Система Er—N									
$-\lg p^\circ_{Er}$	49,249	10,543	5,176	3,379	2,570	1,151	0,205	0,000	—0,470
$-\lg a^2_{Er} \cdot p_{N_2}$	116,551	28,584	16,128	12,033	9,781	5,836	3,206	2,636	1,328
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	20,947	18,096	13,075	9,719	8,989	7,316
Равновесие ErN—Er									
$-\lg p_{N_2}$	116,551	28,584	16,128	12,033	9,781	5,836	3,206	2,636	1,328
$-\lg p_N$	138,086	35,824	21,284	16,490	13,939	9,456	6,463	5,813	4,322
$-\lg \Sigma p$	49,249	10,643	5,176	3,379	2,570	1,151	0,204	—0,001	—0,477
Объемный состав, %:									
Er	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,988	99,90	99,77	98,43
N_2	—	—	—	—	—	0,002	0,10	0,23	1,57
N	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002
Диссоциация ErN									
$-\lg p_{Er}$	71,583	16,556	8,726	6,163	4,873	2,612	1,105	0,778	0,029
$-\lg p_{N_2}$	71,884	16,857	9,027	6,464	5,174	2,913	1,406	1,079	0,330
$-\lg p_N$	115,752	29,961	17,733	13,706	11,635	7,994	5,563	5,034	3,823
$-\lg \Sigma p$	71,407	16,380	8,550	5,987	4,697	2,436	0,929	0,602	—0,147
$-\lg a_{Er}$	22,334	5,913	3,550	2,784	2,303	1,461	0,900	0,778	0,499
N, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,004	0,01

T, K	298—1795	1795—3136	
ΔG°_T	$-357\,730+84{,}10T$	$-377\,635+95{,}19T$	(22.49)
$\lg a^2_{Er}\cdot p_{N_2}$	$-37\,369/T+8{,}785$	$-39\,448/T+9{,}943$	

Термодинамические константы системы Er—N и параметры газовой фазы над системой ErN—Er и при диссоциации ErN приведены в табл. 22.14.

Из табл. 22.14 следует, что в условиях равновесия фаз ErN—Er основным компонентом газовой фазы являются пары эрбия, азот при концентрации <1% появляется лишь при температуре кипения системы ErN—Er, которая совпадает с температурой кипения эрбия. Диссоциация нитрида эрбия во всем интервале температур носит конгруэнтный характер. Для параметров газовой фазы при диссоциации ErN:

T, K	298—1795	1795—3500
$\lg p_{N_2}$	$-23\,390/T+6{,}567$	$-22\,602/T+6{,}128$
$\lg p_{Er}$	$-23\,390/T+6{,}867$	$-22\,602/T+6{,}429$
$\lg \Sigma p$	$-23\,390/T+7{,}044$	$-22\,602/T+6{,}605$
$\lg a_{Er}$	$-6990/T+1{,}110$	$-8420/T+1{,}907$

Для высокотемпературного интервала не учтено вероятное плавление ErN из-за отсутствия данных.

Температура кипения ErN составляет 3422 K, а конгруэнтность сохраняется до 4416 K. Давление газовой фазы прн этом достигает 30 атм.

15. СИСТЕМА Tm—N

Температуры плавления и кипения тулия составляют 1818 и 2220 K соответственно [39]. Для насыщенного пара тулия получены уравнения:

T, K	298—1818	1818—2220	
$\lg p^\circ_{Tm}$	$-12\,772/T+5{,}935$	$-10\,948/T+4{,}932$	(22.50)

Тепловой эффект образования TmN $\Delta H^\circ_{f,298}$ принимаем средним между значениями для нитридов ербия и иттербия и равным —361,7 кДж/моль. Вычисляем средние значения $\Delta\Phi''_T$ и учитываем изменение энергии Гиббса при плавлении тулия: $\Delta G_{пл}=16\,840-9{,}25T$. Для изменения энергии Гиббса при образовании TmN и константы реакции получено:

T, K	298—1818	⩾1818	
ΔG°_T	$-361\,710+92{,}05T$	$-378\,550+101{,}30T$	(22.51)
$\lg a^2_{Tm}\cdot p_{N_2}$	$-37\,784/T+9{,}615$	$-39\,543/T+10{,}581$	

Уравнение для высокотемпературного интервала справедливо в первом приближении до температуры плавления нитрида тулия, которая в данном случае неизвестна. При температурах выше точки плавления TmN необходимо учесть изменение энергии Гиббса этого превращения, полагая при этом, что теплоемкости компонентов являются постоянными. Если эти превращения не учитывают, то повышается тепловой эффект реакции и усиливается зависимость константы от температуры. Приведенные выше уравнения без корректировки использованы до 3000 K.

Термодинамические константы системы Tm—N и параметры газовой фазы при диссоциации TmN приведены в табл. 22.15.

ТАБЛИЦА 22.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Tm—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ TmN

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1500	1818	2000	2200	2500	3000
Система Tm—N								
$-\lg p^\circ_{Tm}$	36,902	6,837	2,580	1,090	0,542	0,000	—0,553	—1,283
$-\lg a^2_{Tm}\cdot p_{N_2}$	117,113	28,169	15,574	11,168	9,191	7,231	5,236	2,600
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	20,596	18,096	15,606	13,075	9,719
Диссоциация TmN								
$-\lg p_{Tm}$	63,539	13,847	6,811	4,349	3,325	2,310	1,461	—0,089
$-\lg p_{N_2}$	63,840	14,148	7,112	4,650	3,626	2,611	1,762	0,212
$-\lg p_N$	111,730	28,606	16,776	12,623	10,861	9,109	7,419	4,966
$-\lg \Sigma p$	63,363	13,671	6,635	4,173	3,149	2,134	1,285	—0,265
$-\lg a_{Tm}$	26,637	7,010	4,231	3,259	2,783	2,310	2,014	1,194

Данные о составе газовой фазы над системой TmN—Tm не приводятся, так как газовая фаза состоит только из паров тулия. Для компонентов газовой фазы при диссоциации TmN получим следующие уравнения:

T, K	298—1818	1818—3000
$\lg p_{N_2}$	$-21\,109/T+6{,}961$	$-20\,478/T+6{,}614$
$\lg p_{Tm}$	$-21\,109/T+7{,}262$	$-20\,478/T+6{,}915$
$\lg \Sigma p$	$-21\,109/T+7{,}438$	$-20\,478/T+7{,}091$
$\lg a_{Tm}$	$-8337/T+1{,}327$	$-9528/T+1{,}982$

Активность тулия, равная 1, достигается только при 4800 K, тогда как температура кипения TmN при конгруэнтном испарении составляет 2888 K.

16. СИСТЕМА Yb—N

Иттербий наиболее летучий элемент в группе лантаноидов. Температуры плавления и кипения иттербия составляют 1097 и 1467 K соответственно [39]. Для давления насыщенного пара иттербия получены уравнения:

T, K	298—1097	1097—2800	
$\lg p^\circ_{Yb}$	$-7557/T+5{,}312$	$-6872/T+4{,}684$	(22.52)

Тепловые эффекты образования нитрида иттербия составляют:

$\Delta H^\circ_{f,298}=-365{,}68\pm21$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{f,0}=-360{,}28\pm21$ кДж/моль [25], $\Delta\Phi''_{298}=88{,}62$ Дж/(моль · K); $\Delta G_{пл\,(Yb)}=7660-6{,}99T$.

Для изменения энергии Гиббса при образовании YbN и константы реакции получим уравнения:

T, K	298—1097	1097—2800	
ΔG°_T	$-365\,680+81{,}17T$	$-373\,340+88{,}16T$	(22.53)
$\lg a^2_{Yb}\cdot p_{N_2}$	$-38\,200/T+8{,}479$	$-39\,000/T+9{,}209$	

Термодинамические константы системы Yb—N и параметры газовой фазы при диссоциации YbN приведены в табл. 22.16.

ТАБЛИЦА 22.16

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Yb—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ YbN

Параметры	Температура, К						
	298	1097	1467	1700	2000	2500	2800
Система Yb—N							
$-\lg p^\circ_{Yb}$	20,034	1,577	0,000	—0,642	—1,248	—1,935	—2,230
$-\lg a^2_{Yb}\cdot p_{N_2}$	119,644	26,343	17,376	13,732	10,291	6,391	4,720
Диссоциация YbN							
$-\lg p_{Yb}$	53,137	9,732	5,692	4,049	2,498	0,740	—0,014
$-\lg p_{N_2}$	53,438	10,033	5,993	4,350	2,799	1,041	0,287
$-\lg \Sigma p$	52,961	9,556	5,516	3,873	2,322	0,564	—0,190
$-\lg a_{Yb}$	33,103	8,155	5,692	4,691	3,746	2,675	2,216

Для компонентов газовой фазы при диссоциации YbN получены уравнения:

T, К	298—1097	1097—2800	
$\lg p_{N_2}$	$-17\,771/T+6{,}167$	$-17\,578/T+5{,}991$	
$\lg p_{Yb}$	$-17\,771/T+6{,}468$	$-17\,578/T+6{,}292$	(22.54)
$\lg \Sigma p$	$-17\,771/T+6{,}644$	$-17\,578/T+6{,}468$	
$\lg a_{Yb}$	$-10\,214/T+1{,}156$	$-10\,712/T+1{,}610$	

Температура кипения нитрида иттербия составляет 2718 К. Конгруэнтность испарения нитрида YbN, как показывает анализ уравнения (22.54) для активности иттербия, сохраняется вплоть до 6650 К при суммарном давлении 6,7 кбар.

17. СИСТЕМА Lu—N

Лютеций наиболее тугоплавкий элемент в группе лантаноидов. Температуры плавления и кипения лютеция составляют 1936 и 3668 К соответственно [39]. Для давлений насыщенного пара лютеция получены уравнения:

T, К	298—1000	1000—1936	1936—3668
$\lg p^\circ_{Lu}$	$-22\,277/T+6{,}794$	$-22\,020/T+6{,}537$	$-19\,804/T+$ $+5{,}393$

(22.55)

Тепловой эффект образования LuN составляет $\Delta H^\circ_{f,298}=-313{,}8$ кДж/моль, изменение приведенного потенциала $\Delta\Phi^\circ_{298}=99{,}00$ Дж/(моль · К), $\Delta G_{пл(Lu)}=18\,650-9{,}62T$. Для изменения энергии Гиббса и константы реакции получены уравнения:

T, К	298—1936	1936—3668	
ΔG°_T	$-313\,800+91{,}46T$	$-332\,450+101{,}09T$	(22.56)
$\lg a^2_{Lu}\cdot p_{N_2}$	$-32\,780/T+9{,}554$	$-34\,728/T+10{,}559$	

Термодинамические константы системы Lu—N и параметры газовой фазы над системой LuN—Lu и при диссоциации LuN приведены в табл. 22.17.

ТАБЛИЦА 22.17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Lu—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ LuN—Lu И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ LuN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	1936	2500	2730	3000	3289
Система Lu—N								
$-\lg p^\circ_{Lu}$	67,923	15,483	8,143	4,837	2,529	1,861	1,208	0,628
$-\lg a^2_{Lu}\times$ $\times p_{N_2}$	100,391	23,226	12,299	7,379	3,332	2,162	1,017	0,000
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	18,921	13,075	11,376	9,719	8,240
Равновесие LuN—Lu								
$-\lg p_{N_2}$	100,391	23,226	12,299	7,379	3,332	2,162	1,017	0,000
$-\lg p_N$	130,006	33,145	19,369	13,150	8,204	6,769	5,368	4,120
$-\lg \Sigma p$	67,923	15,483	8,143	4,836	2,466	1,685	0,801	—0,092
Объемный состав, %:								
Lu	100,0	100,0	100,0	99,71	86,40	66,67	39,18	19,06
N_2	—	—	0,007	0,29	13,60	33,33	60,82	80,93
N	—	—	—	—	—	0,001	0,003	0,006
Диссоциация LuN								
$-\lg p_{Lu}$	78,645	17,964	9,428	5,584	2,696	1,861	—	—
$-\lg p_{N_2}$	78,946	18,205	9,729	5,885	2,997	2,162	—	—
$-\lg p_N$	119,283	30,635	18,084	12,703	8,036	6,769	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,469	17,788	9,252	5,408	2,520	1,685	—	—
$-\lg a_{Lu}$	10,722	2,481	1,285	0,747	0,167	0,000	—	—

Для давлений компонентов газовой фазы при диссоциации LuN получены следующие уравнения:

T, К	298—1936	1936—2730
$\lg p_{N_2}$	$-25\,748/T+7{,}415$	$-24\,787/T+6{,}916$
$\lg p_{Lu}$	$-25\,748/T+7{,}716$	$-24\,787/T+7{,}217$
$\lg \Sigma p$	$-25\,748/T+7{,}892$	$-24\,787/T+7{,}393$
$\lg a_{Lu}$	$-3515/T+1{,}069$	$-4977/T+1{,}824$

Конгруэнтный характер испарения LuN, согласно результатам расчетов, имеет место до 2730 К.

Давление газовой фазы при 2730 К составляет 0,158 атм. При 2730—3289 К для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p=-28\,543/T+8{,}770. \quad (22.57)$$

Температура кипения системы LuN—$Lu_ж$ составляет 3254 К.

В табл. 22.18 приведены основные параметры нитридов лантаноидов.

ТАБЛИЦА 22.18

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НИТРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ

Нитриды	$-\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	Конгруэнтное испарение		$T_{кип}$, К
		T_{max}, К	Σp, атм	
ScN	301,25	3155	2,36	2982
YN	297,90	2858	0,063	3310
LaN	301,25	2916	0,041	3479
CeN	326,35	2852	0,027	3438
PrN	313,80	2903	0,050	3386
NdN	327,61	3000	0,45	3144
PmN	302,92	2550	0,007	3190
SmN	314	4153	259	2645
EuN(1)	217,6	3525	248	2128
EuN(2)	313,8	5025	675	2670
GdN	313,8	5550	133	3650
TbN	313,8	2860	0,10	3184
DyN	313,8	3480	11,7	2946
HoN	351,456	4660	64	3353
ErN	357,73	4416	30	3422
TmN	361,7	4800	668	2888
YbN	365,68	6650	6700	2718
LuN	313,8	2730	0,021	3254

Согласно данным табл. 22.18, нитриды лантаноидов по характеру испарения при температуре кипения можно разделить на две группы.

1. *Группа скандия.* В эту группу входят почти все нитриды от самария до иттербия, за исключением тербия. Нитриды этой группы при температурах кипения диссоциируют и испаряются конгруэнтно. Для нитридов этой группы характерно сохранение конгруэнтности и при температурах выше точки кипения.

2. *Группа иттрия.* В эту группу входят нитриды от иттрия до прометия включительно и, кроме них, нитриды тербия и лютеция. Нитриды этой группы диссоциируют с образованием фазы жидкого элемента ниже температуры их кипения.

Разделение на группы происходит для целых по порядку групп элементов. Выпадение тербия может быть обусловлено неточностью теплового эффекта образования нитрида тербия, принятого в приведенных выше расчетах. Эти свойства нитридов лантаноидов могут найти и применение для практики. Однако необходимо отметить условность деления лантаноидов на эти группы, так как и в группе иттрия конгруэнтность перехода нитридов из конденсированного состояния в газообразное теряется только при высоких температурах (выше 2550—3000 К), поэтому возможность отгонки азота крайне ограничена по температурному интервалу.

Глава 23
НИТРИДЫ АКТИНОИДОВ

Термодинамические данные в разной степени известны для нитридов четырех актиноидных элементов из четырнадцати. Это торий, уран, плутоний и нептуний.

1. СИСТЕМА Th—N

Диаграмма состояния системы Th—N приведена на рис. 23.1.

Торий образует нитриды ThN, Th_3N_4 и Th_2N_3. Термодинамические константы известны только для первых двух нитридов. Нитрид Th_2N_3, по-видимому, термически не стабилен и разлагается при относительно невысоких температурах.

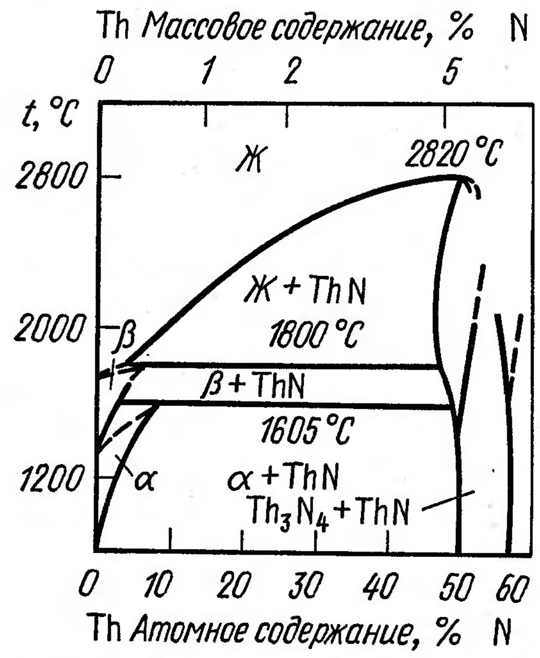


Рис. 23.1. Диаграмма состояния Th—N [27]

Для нитридов Th_3N_4 и ThN изменения энергии Гиббса, по данным [26], из компонентов в стандартных состояниях составляют:

Th_3N_4; $\Delta G^\circ_T = -1\,313\,776 + 351{,}46T$ (298—2048 К);

ThN; $\Delta G^\circ_T = -376\,560 + 86{,}19T$ (298—2048 К).

Отсюда для разложения Th_3N_4 получим:

$2Th_3N_4 = 6ThN + N_2$; $\Delta G^\circ_T = -368\,192 + 185{,}77T$.

Для температуры разложения ($p_{N_2} = 1$ атм) получим 1982 К. Если принять данные [22] для ΔG°_T образования Th_3N_4, то получим $T_{разл} = 1450$ К, которая на 900 К ниже приводимой там же температуры разложения Th_3N_4. По данным [83] температура разложения составляет 2873 К, а по данным [84] 2373 К.

Наиболее стабильным нитридом в системе Th—N является нитрид ThN, температура плавления которого составляет 2903 К по данным [83] и 3103 К по данным [22]. Для насыщенного пара тория по данным [28] получено:

ТАБЛИЦА 23.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Th—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИЯХ Th_3N_4—ThN И ThN—Th

Параметры	Температура, К 298	1000	1650	2023	2500	2800	3063	4000	4300
				Система Th—N					
$-\lg p^\circ_{Th}$	98,246	24,396	12,128	8,676	5,838	4,552	3,645	1,348	0,827
$-\lg a^2_{Th}\cdot p_{N_2}$	122,931	30,333	14,837	10,441	6,595	4,848	3,597	0,807	0,170
$-\lg K'_{ThN}$	96,369	24,454	12,419	9,005	6,124	4,815	3,878	1,542	1,009
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	23,392	17,810	13,075	10,919	9,373	5,508	4,623
$-\lg a^3_{Th}\cdot p^2_{N_2}$	211,774	50,244	23,212	15,544	9,073	6,132	4,028	—1,220	—
				Равновесие Th_3N_4—ThN					
$-\lg p_{N_2}$	54,795	9,527	1,952	—0,197	—	—	—	—	—
$-\lg a_{Th}$	34,068	10,403	6,423	5,319	—	—	—	—	—
$-\lg p_{Th}$	132,314	34,799	18,551	13,955	—	—	—	—	—
$-\lg p_N$	107,208	26,296	12,672	8,807	—	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_{ThN}$	143,153	36,641	18,804	13,757	—	—	—	—	—
				Равновесие ThN—Th					
$-\lg p^\circ_{Th}$	98,246	24,396	12,128	8,676	5,838	4,552	3,645	1,348	0,827
$-\lg p_{N_2}$	122,931	30,333	14,837	10,441	6,595	4,848	3,597	0,807	0,170
$-\lg p_N$	141,276	36,699	19,115	14,126	9,835	7,884	6,485	3,158	2,397
$-\lg p^\circ_{ThN}$	143,153	36,641	18,804	13,757	9,549	7,621	6,252	2,964	2,215
$-\lg \Sigma p$	98,246	24,396	12,127	8,669	5,768	4,374	3,319	0,693	0,078
Объемный состав, %:									
Th	100,0	100,0	99,8	98,31	85,08	66,35	47,15	22,15	17,83
N_2	—	—	0,2	1,69	14,89	33,56	52,66	76,97	80,96
N	—	—	—	—	0,01	0,03	0,07	0,34	0,48
ThN	—	—	—	—	0,02	0,06	0,12	0,54	0,73

T, К	298—1650	1650—2023	2023—4880
$\lg p^\circ_{Th}$	$-31\,339/T+6{,}865$	$-30\,893/T+6{,}595$	$-29\,980/T+$ $+6{,}143$ (23.1)

Для $\Delta G^\circ_{T(ThN)}$ выше точки плавления Th, учитывая $\Delta G_{пл(Th)}=13\,810-6{,}82T$, и выше точки плавления ThN, учитывая $\Delta G_{пл(ThN)}=41\,000-13{,}39T$, получим:

T, К	2023—3063	3063—4842
$\Delta G^\circ_{T(ThN)}$	$-390\,370+93{,}01T$	$-349\,360+79{,}62T$

Отсюда для константы ThN получим:

T, К	298—2023	2023—3063	3063—4342
$\lg a^2_{Th}\cdot p_{N_2}$	$-39\,336/T+9{,}003$	$-40\,778/T+9{,}716$	$-36\,495/T+$ $+8{,}317$

(23.2)

ThN существует и в газообразном состоянии. Энергия атомизации D_0 молекул ThN по даниым [21] составляет $D_0=573\pm33$ кДж/моль. Для константы атомизации ThN получим:

$$\lg K'_{ThN}=-(30\,550\pm1750)/T+6{,}095\pm0{,}075. \quad (23.3)$$

Максимальная растворимость азота в тории составляет: $\lg [N]=-2150/T+1{,}9$ (1073—1773 К) [27], где [N] — атомное содержание азота, %.

Для реакции равновесия $ThN=[N]_{\alpha\text{-}Th}+\alpha\text{-}Th$, $\Delta G^\circ_T=41\,130+1{,}92T$ (1073—1773 К).

Термодииамические константы системы Th—N и параметры газовой фазы при равновесиях Th_3N_4—ThN и ThN—Th приведены в табл. 23.1.

Как следует из сопоставления параметров газовых фаз над системами Th_3N_4—ThN и ThN—Th, газовая фаза над системой Th_3N_4—ThN состоит только из молекул азота N_2, в то время как газовая фаза над ThN—Th до 3000 К содержит преимущественно пары тория, а при более высоких температурах — молекулярный азот. При 2800 К по результатам данного расчета соотношение между парами тория и азота соответствует составу конденсированной фазы нитряда тория. Отсюда можно сделать заключение, что до 2800 К диссоциация ThN соответствует конгруэнтному переходу ThN из конденсированного состояния в газообразное, в то время как при температурах >2800 К диссоциация ThN происходит с образоваиием фазы жидкого тория.

Результаты расчета параметров газовой фазы при диссоциации ThN приведены в табл. 23.2.

ТАБЛИЦА 23.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ThN

Параметры	Температура, К 298	1000	1650	2023	2500	2800
$-\lg p_{Th}$	106,374	26,275	12,931	9,164	5,990	4,550
$-\lg p_{N_2}$	106,675	26,576	13,232	9,465	6,291	4,851
$-\lg p_N$	133,148	34,820	18,312	13,638	9,683	7,885
$-\lg p^\circ_{ThN}$	143,153	36,641	18,824	13,797	9,549	7,621
$-\lg \Sigma p$	106,198	26,099	12,755	8,988	5,814	4,374
$-\lg a_{Th}$	8,128	1,879	0,803	0,488	0,152	—0,002
N, %	—	—	—	—	0,014	0,03
ThN, %	—	—	—	—	0,018	0,06

Для давления азота над системой Th_3N_4—ThN получим уравнение:

$$\lg p_{N_2} = -19\,230/T + 9{,}703. \quad (23.4)$$

В работе [22] приведены данные для давлений азота над Th_3N_4 и ThN, при том, по-видимому, перепутаны. Если это учесть, то они могут быть выражены уравнениями для p_{N_2} (атм) над Th_3N_4:

$$\lg p_{N_2} = -29\,391/T + 13{,}743. \quad (23.5)$$

Наклон кривой $\lg p_{N_2}$ от $1/T$ существенно велик и не согласуется с тепловым эффектом образования Th_3N_4 из компонентов в стандартных состояниях. Однако по абсолютным значениям p_{N_2} различия не очень велики. Расчетные значения предпочтительны.

Для параметров газовой фазы при диссоциации ThN получим:

T, К	298—2023	2023—2800
$\lg p_{N_2}$	$-33\,993/T+7{,}337$	$-33\,637/T+7{,}162$
$\lg p_{Th}$	$-33\,993/T+7{,}638$	$-33\,637/T+7{,}463$
$\lg p^{\circ}_{ThN}$	$-45\,234/T+8{,}563$	$-45\,024/T+8{,}459$
$\lg \Sigma p$	$-33\,993/T+7{,}814$	$-33\,637/T+7{,}639$
$\lg a_{Th}$	$-2672/T+0{,}833$	$-3572/T+1{,}278$

Если данные, приведенные в работе [22], относятся к диссоциации ThN, то, преобразуя их в уравнение для p_{N_2} (атм), получим: $\lg p_{N_2} = -33\,956/T + 9{,}818$.

Тепловой эффект в этом случае совпадает с расчетным, однако давление p_{N_2} в 400 раз выше, чем при диссоциации ThN. Для температур >2800 К в табл. 23.1 приведены результаты расчетов равновесия над системой ThN—$Th_ж$. Для суммарного давления газовой фазы получим уравнения:

T, К	2800—3063	3063—4300	
$\lg\Sigma p$	$-34403/T+7{,}913$	$-34509/T+7{,}947$	(23.6)

Температура кипения системы ThN—$Th_ж$ составляет 4342 К, т. е. существенно ниже температуры кипения тория, которая по данным [28] составляет 4880 К, а по данным [39] 5061 К.

2. СИСТЕМА U—N

Температура плавления урана составляет 1408 К, по данным [28], или 1405 К, по данным [39], температура кипения 4470 К [28] или 4407 К [39]. Кроме того, уран имеет полиморфные превращения при 942 и 1049 К. Для давлений насыщенного пара урана по данным [28] получим следующие уравнения:

T, К	298—942	942—1049	1049—1408
$\lg p^{\circ}_U$	$-27860/T+7{,}524$	$-27330/T+6{,}960$	$-26922/T+6{,}571$ (23.7)

T, К	298—1408	1408—2000	2000—4470
$\lg p^{\circ}_U$	$-27752/T+7{,}161$	$-26111/T+5{,}996$	$-25553/T+5{,}717$ (23.8)

Диаграмма состояния системы U—N приведена на рис. 23.2 [27]. Установлено три нитрида урана: UN, U_2N_3 и UN_2. Температура плавления UN, согласно диаграмме состояния, составляет 3153 К.

Для изменения энергии Гиббса при образовании UN из компонентов в стандартных состояниях в работе [27] приведены следующие уравнения:

T, К	298—1403	1403—1973	
ΔG°_T	$-292880+85{,}77T$	$-297900+89{,}96T$	
$\lg a^{2}_U \cdot p_{N_2}$	$-30594/T+8{,}960$	$-31119/T+9{,}397$	(23.9)

Кроме того, в работе [27] приведены давления N_2 над UN:

T, К	298—1403	1523—2523	
$\lg p_{N_2}$	$-30500/T+8{,}319$ (I)	$-31980/T+9{,}819$ (II)	(23.10)

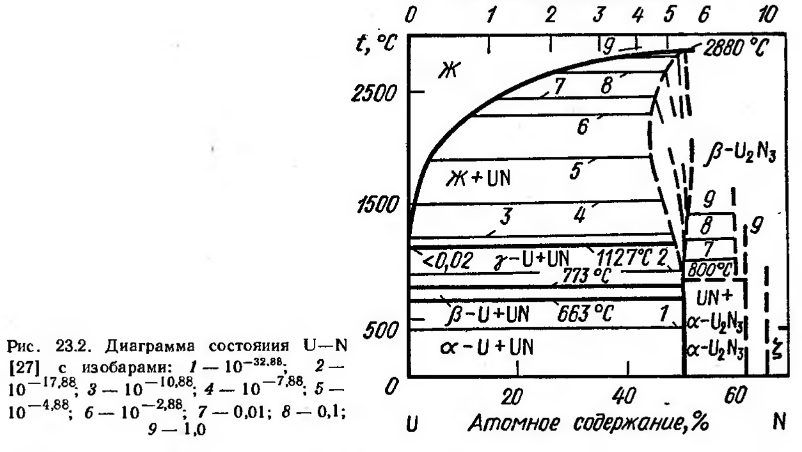


Рис. 23.2. Диаграмма состояния U—N [27] с изобарами: 1 — $10^{-32,88}$; 2 — $10^{-17,88}$; 3 — $10^{-10,88}$; 4 — $10^{-7,88}$; 5 — $10^{-4,88}$; 6 — $10^{-2,88}$; 7 — 0,01; 8 — 0,1; 9 — 1,0

Уравнения (23.10) получены разными авторами и они несколько не согласуются при температуре плавления урана 1408 К. Если принять за основу уравнение (I) и откорректировать уравнение (II) для низкотемпературного интервала, получим:

$$\Delta G^{\circ}_T = -293604 + 85{,}10T \ (298—1408\ К); \quad \lg a^{2}_U \cdot p_{N_2} = -30670/T + 8{,}889 \quad (23.11)$$

Для нитридов U_2N_3 и UN_2 по данным [25] получим следующие уравнения:

$U + N_2 = UN_2$; $\Delta G^{\circ}_T = -430950 + 174{,}35T$ (298—1408 К);

$2U + 1{,}5N_2 = U_2N_3$; $\Delta G^{\circ}_T = -772350 + 259T$ (298—1408 К);

$2U_ж + 1{,}5N_2 = U_2N_3$; $\Delta G^{\circ}_T = -789400 + 271T$ (≥1408К).

Для равновесия смежных нитридов получим:

$4UN_2 = 2U_2N_3 + N_2$; $\Delta G^{\circ}_T = 179100 - 179{,}4T$; $\lg p_{N_2} = -9354/T + 9{,}370$; (23.12)

$2U_2N_3 = 4UN + N_2$; $\Delta G^{\circ}_T = 370280 - 177{,}6T$; $\lg p_{N_2} = -19340/T + 9{,}276$. (23.13)

В системе U—N образуется и газообразный нитрид UN, энергия диссоциации которого $D_0 = 526{,}6$ кДж/моль. Для константы атомизации $UN_г$ по уравнению (1.36) получим: $\lg K'_{UN} = -28116/T + 5{,}990$.

ТАБЛИЦА 23.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ U—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ UN—U

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1408	1500	2000	2240	2500	3153
Система U—N								
$-\lg p^{\circ}_{U}$	85,921	20,368	12,549	11,403	7,060	5,690	4,488	2,465
$-\lg a^{2}_{U}\cdot p_{N_2}$	93,979	21,781	12,894	11,501	6,171	4,458	2,973	0,324
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	28,594	26,439	18,096	15,403	13,075	8,902
$-\lg K'_{UN}$	88,312	22,126	13,979	12,754	8,068	6,562	5,256	2,927
$-\lg p_{N_2}$:								
UN_2—U_2N_3	22,003	—0,016	—2,726	—	—	—	—	—
U_2N_3—UN	55,591	10,064	4,446	3,617	0,394	—0,642	—	—
Равновесие UN—U								
$-\lg p_{N_2}$	93,979	21,781	12,894	11,501	6,171	4,458	2,973	0,324
$-\lg p_{N}$	126,800	32,423	20,744	18,970	12,134	9,931	8,024	4,613
$-\lg p^{\circ}_{UN}$	124,409	30,665	19,314	17,619	11,126	9,059	7,256	4,151
$-\lg \Sigma p$	85,921	20,352	12,387	11,148	6,118	4,443	2,960	0,321
Объемный состав, %:								
U	100,0	96,28	68,88	55,62	11,44	5,54	2,96	0,72
N_2	—	3,72	31,12	44,38	88,56	94,46	97,03	99,26
N	—	—	—	—	—	—	0,001	0,005
UN	—	—	—	—	—	0,003	0,005	0,015

Термодинамические константы системы U—N приведены в табл. 23.3, в которой приведены также парциальные давления азота в условиях равновесия смежных нитридов урана и равновесия UN—U.

Из табл. 23.3 следует, что нитриды UN_2 и U_2N_3 последовательно диссоциируют до UN. Давления азота выражены уравнениями (23.12) и (23.13). Температура разложения UN_2 до U_2N_3 (по расчету) равна 1000 К. По диаграмме состояния U—N нитрид UN_2 имеет область гомогенности и обеспечивает давление азота, равное 1 атм, в интервале 800—1400 К.

Нитрид U_2N_3 по диаграмме состояния диссоциирует при температуре ~1700 К [85]; по уравнению (23.13) эта температура ~2100 К. В условиях равновесия низшего нитрида урана UN с ураном при температурах твердого урана давления насыщенного пара урана $p^{\circ}_{U} > 2p_{N_2}$. Отсюда следует, что UN при температурах <1408 К диссоциирует конгруэнтно. При ⩾1500 К давления насыщенного пара урана $p^{\circ}_{U} < 2p_{N_2}$, и, следовательно, диссоциация нитрида урана приобретает характер, при котором обеспечивается давление насыщенного пара урана, т. е. при диссоциации UN образуется новая фаза — растворы азота в жидком уране.

Для суммарного давления газовой фазы над системой UN—U в интервале 1500—3153 К получим следующее уравнение:

$$\lg\Sigma p = -30948/T + 9{,}504. \qquad (23.14)$$

Температура кипения системы UN—U по уравнению (23.14) составляет 3256 К. Газовая фаза при этом состоит практически из чистого азота, в то время как при 1500 К газовая фаза содержит значительное количество паров урана: {U/N} = 0,63. Концентрация атомарного азота и молекул UN в газовой фазе при температуре кипения в сумме составляет ~0,02%. По диаграмме состояния диссоциация UN до $p_{N_2} = 1$ атм наступает при температуре ~3100 К. В интервале 298—1408 К диссоциация UN имеет конгруэнтный характер. Парциальное давление урана при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по балансовому уравнению $p_U = 2p_{N_2}$. Используя константы для расчета p_U, получим:

$$\lg p_U = 1/3\,(2\lg p^{\circ}_{U} + \lg a^{2}_{U}\cdot p_{N_2} + 0{,}301). \qquad (23.15)$$

Результаты расчета диссоциации UN приведены в табл. 23.4.

ТАБЛИЦА 23.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ UN

Параметры	Температура, К			
	298	1000	1408	1500
$-\lg p_U$	88,507	20,739	12,564	(11,335)
$-\lg p_{N_2}$	88,808	21,040	12,865	(11,636)
$-\lg p_N$	124,214	32,052	20,730	(19,038)
$-\lg p^{\circ}_{UN}$	124,409	30,665	19,314	(17,619)
$-\lg \Sigma p$	88,331	20,563	12,388	(11,159)
$-\lg a_U$	2,586	0,371	0,015	—0,068

Для компонентов газовой фазы при диссоциации UN в интервале 298—1439 К получим:

$$\lg p_U = -28\,725/T + 7{,}837;\quad \lg p_{N_2} = -28\,725/T + 7{,}536;$$

$$\lg a_U = -972/T + 0{,}676;\quad \lg \Sigma p = -25\,725/T + 8{,}013.$$

Минимальная температура, при которой возможно появление второй конденсированной фазы (жидкого урана) в продуктах диссоциации UN, равна 1439 К. Суммарное давление газовой фазы при этом составляет $\lg \Sigma p = -9{,}864$.

3. СИСТЕМА Pu—N

Температура плавления плутония составляет 913 К, температура кипения 3563 К по данным [28] и 3503 К по данным [39]. Плутоний имеет ряд полиморфных превращений при температурах 395, 485, 588, 731, 752 К.

Для давления насыщенного пара плутония с учетом полиморфных превращений получено:

T, К	298—395	395—485	485—588
$\lg p^{\circ}_{Pu}$	$-18\,151/T+6{,}312$	$-17\,904/T+5{,}689$	$-17\,807/T+5{,}489$
T, К	588—731	731—752	752—913
$\lg p^{\circ}_{Pu}$	$-17\,695/T+5{,}298$	$-17\,673/T+5{,}227$	$-17\,517/T+5{,}060$
T, К	298—913	913—2000	2000—3563
$\lg p^{\circ}_{Pu}$	$-17\,903/T+5{,}482$	$-17\,240/T+4{,}756$	$-17\,604/T+4{,}937$

Температура плавления нитрида плутония PuN составляет 3023 K [22]. Изменение энергии Гиббса при образовании PuN из компонентов в стандартных состояниях для 913—2273 K по данным [26] определяется уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -303\,340 + 84{,}77T, \tag{23.16}$$

по данным [27], для 923—1973 K

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -311\,470 + 97{,}61T. \tag{23.17}$$

Для интервала 298—913 K, учитывая уравнение (23.16) и $\Delta G_{\text{пл(Pu)}} = 5860 - 6{,}42T$, получим: $\Delta G^{\circ}_{T} = -298\,480 + 78{,}35T$. Для жидкой PuN, учитывая уравнение (23.16) и $\Delta G_{\text{пл(PuN)}} = 40\,300 - 13{,}33T$, получим: $\Delta G^{\circ}_{T} = -263\,040 + 71{,}44T$.

Для константы образования PuN отсюда получим:

T, K	298—913	913—3023	3023—3563
$\lg a^2_{Pu} \cdot p_{N_2}$	$-31\,179/T + 8{,}184$	$-31\,687/T + 8{,}855$	$-27\,477/T + 7{,}463$

(23.18)

Энергия диссоциации газообразных молекул PuN равна $D_0 = 467 \pm 60$ кДж/моль. Для константы атомизации молекул PuN по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K'_{PuN} = -(25\,087 \pm 3280)/T + 5{,}86 \pm 0{,}14. \tag{23.19}$$

Термодинамические константы системы Pu—N и параметры газовой фазы над системой PuN—Pu и при диссоциации PuN приведены в табл. 23.5.

ТАБЛИЦА 23.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pu—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PuN—Pu И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PuN

Параметры	Температура, K							
	298	913	1000	1500	2000	2500	3023	3563
				Система Pu—N				
$-\lg p^{\circ}_{Pu}$	54,565	14,127	12,456	6,732	3,864	2,127	0,906	0,000
$-\lg K'_{PuN}$	78,320	21,617	19,227	10,865	6,184	4,175	2,410	1,181
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	47,782	43,064	26,439	18,096	13,075	9,591	7,058
$-\lg a^2_{Pu} \cdot p_{N_2}$	96,391	25,966	22,832	12,270	6,989	3,820	1,625	0,249
				Равновесие PuN—Pu				
$-\lg p_{N_2}$	96,391	25,966	22,832	12,270	6,989	3,820	1,625	0,249
$-\lg p_{N}$	128,005	36,855	32,948	19,354	12,542	8,447	5,608	3,671
$-\lg p^{\circ}_{PuN}$	104,250	29,365	26,177	15,221	10,048	6,399	4,104	2,473
$-\lg \Sigma p$	54,565	14,127	12,456	6,732	3,864	2,107	0,830	−0,195
Объемный состав, %:								
Pu	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	98,05	83,92	63,81
N_2	—	—	—	—	0,08	1,94	16,03	35,96
N	—	—	—	—	—	—	0,002	0,01
PuN	—	—	—	—	—	0,005	0,05	0,22

Продолжение табл. 23.5

Параметры	Температура, K							
	298	913	1000	1500	2000	2500	3023	3563
				Диссоциация PuN				
$-\lg p_{Pu}$	68,407	17,973	15,814	8,478	4,805	2,591	1,045	(−0,017)
$-\lg p_{N_2}$	68,708	18,274	16,115	8,779	5,106	2,892	1,346	(0,284)
$-\lg p_{N}$	114,164	33,028	29,590	17,609	11,601	7,984	5,469	(3,671)
$-\lg p^{\circ}_{PuN}$	104,250	29,365	26,177	15,221	10,048	6,399	4,104	(2,473)
$-\lg \Sigma p$	68,231	17,997	15,638	8,302	4,629	2,415	0,869	(−0,193)
$-\lg a_{Pu}$	13,842	3,846	3,358	1,746	0,941	0,464	0,139	−0,017

Из табл. 23.5 следует, что в отличие от нитрида урана UN, который диссоциирует конгруэнтно в интервале 298—1439 K, нитрид плутония PuN конгруэнтно диссоциирует в широком интервале температур 298—3495 K.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации PuN получим следующие уравнения:

T, K	298—913	913—3023	3023—3563
$\lg p_{N_2}$	$-22\,329/T + 6{,}182$	$-22\,143/T + 5{,}979$	$-21\,183/T + 5{,}661$
$\lg p_{Pu}$	$-22\,329/T + 6{,}483$	$-22\,143/T + 6{,}280$	$-21\,183/T + 5{,}962$
$\lg p^{\circ}_{PuN}$	$-33\,142/T + 6{,}983$	$-32\,960/T + 6{,}784$	$-32\,772/T + 6{,}722$
$\lg \Sigma p$	$-22\,329/T + 6{,}659$	$-22\,143/T + 6{,}456$	$-21\,183/T + 6{,}138$
$\lg a_{Pu}$	$-4426/T + 1{,}001$	$-4849/T + 1{,}465$	$-3112/T + 0{,}890$

Температура кипения PuN составляет 3450 K, практически совпадает с максимальной температурой конгруэнтного испарения нитрида плутония.

4. СИСТЕМА Np—N

Температура плавления нептуния составляет 910 K [39]. Тепловой эффект сублимации нептуния $\Delta H^{\circ}_{s,298}$ по оценке равен 460 кДж/моль. Отсюда по приближенному уравнению (9) [29, гл. III) для давления насыщенного пара нептуния получим:

$$\lg p^{\circ}_{Np} = -24\,038/T - 0{,}28 \cdot 10^{-3}T + 6{,}989. \tag{23.20}$$

Изменение энергии Гиббса при образовании NpN из компонентов в стандартных состояниях в работе [22] приведено уравнение:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -286\,600 + 89{,}96T \ (298\text{—}2000\ \text{K}). \tag{23.21}$$

По данным [25] — $\Delta H^{\circ}_{f,298} = 298{,}32$ кДж/моль и $T_{пл}$ NpN 3108 K, $\Sigma p = 10$ атм. По данным [22] температура диссоциации NpN равна 2948 K.

Если принять, что при 2948 K диссоциация NpN теряет конгруэнтность и при этой температуре появляется жидкая фаза нептуния, то для 2948 K получим равенство $p^{\circ}_{Np} = 2p_{N_2}$. Учитывая, что уравнение (23.21) получены для жидкого нептуна и его можно использовать до температуры плавления NpN 3108 K, для константы диссоциации NpN получим (вариант I):

T, K	298—910	910—3108
$\lg a^2_{Np} \cdot p_{N_2}$	$-29\,343/T + 8{,}279$	$-29\,940/T + 8{,}934$

(23.22)

Для температуры 2948 K $\lg a^2_{Np}\cdot p_{N_2}=\lg p_{N_2}=-1{,}225$, тогда $\lg p^{\circ}_{Np,\,2948}=-0{,}924$. Для давления насыщенного пара нептуния получим:

T, K	298—910	910—3384	
$\lg p^{\circ}_{Np}$	$-21\,782/T+6{,}941$	$-21\,156/T+6{,}252$	(23.23)

Если давление насыщенного пара нептуния для всего интервала температуры определить по уравнению (23.20), константу до 3108 K — по уравнениям (23.22), а при температурах >3108 K с учетом плавления NpN — $\Delta G_{пл}=39\,000-12{,}55T$, то для расчета можно использовать уравнение (вариант II):

$$\lg a^2_{Np}\cdot p_{N_2}=-27\,900/T+8{,}278. \qquad (23.24)$$

Термодинамические константы системы Np—N представлены в табл. 23.6, в которой приведены также параметры равновесия NpN—Np.

ТАБЛИЦА 23.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Np—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ NpN—Np

Параметры	Температура, K								
	298	910	1500	2000	2100	2500	2948	3108	3370
Система Np—N									
$-\lg p^{\circ*}_{Np}$	66,116	16,996	7,852	4,326	3,822	2,210	0,924	0,555	0,026
$-\lg p^{\circ**}_{Np}$	73,718	19,681	9,456	5,590	5,046	3,326	1,990	1,615	1,088
$-\lg a^2_{Np}\times$ $\times p_{N_2}$	90,138	23,966	11,026	6,036	5,323	3,042	1,222	0,699	0,001
Равновесие NpN—Np (вариант I)									
$-\lg \Sigma p$	66,116	16,996	7,852	4,318	3,809	2,150	0,747	0,320	—0,288
Объемный состав, %:									
Np	100,0	100,0	99,93	98,09	96,94	87,17	66,51	58,21	48,56
N_2	—	—	0,07	1,91	3,06	12,83	33,49	41,79	51,44
Равновесие NpN—Np (вариант II)									
$-\lg \Sigma p$	73,718	19,681	9,444	5,457	4,862	2,860	1,154	0,649	—0,033
Объемный состав, %:									
Np	100,0	100,0	97,38	73,63	65,43	34,21	14,57	10,82	7,57
N_2	—	—	2,62	26,37	34,57	65,79	85,43	89,18	92,43

* Уравнение (23.23). ** Уравнение (23.20).

Из табл. 23.6 следует, что конгруэнтное испарение, как принято при оценке температурной зависимости давления насыщенного пара нептуния, следует ожидать до температуры 2948 K, в то время как для варианта II конгруэнтное испарение нитрида нептуния может иметь место только до 2000—2100 K.

В табл. 23.7 приведены результаты расчетов конгруэнтного испарения нитрида нептуния по тем же вариантам расчета термодинамических констант.

ТАБЛИЦА 23.7

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ NpN

Параметры	Температура, K						
	298	910	1500	2000	2100	2500	2948
Вариант I							
$-\lg p_{Np}$	74,023	19,219	8,810	4,796	4,222	2,387	(0,293)
$-\lg p_{N_2}$	74,324	19,520	9,111	5,097	4,523	2,688	(1,224)
$-\lg \Sigma p$	73,847	19,043	8,634	4,620	4,046	2,211	(0,747)
$-\lg a_{Np}$	7,907	2,223	0,958	0,470	0,400	0,177	(—0,001)
Вариант II							
$-\lg p_{Np}$	79,091	21,009	9,879	5,638	(5,038)	—	—
$-\lg p_{N_2}$	79,392	21,310	10,180	5,939	(5,339)	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,915	20,833	9,703	5,462	(4,862)	—	—
$-\lg a_{Np}$	5,373	1,328	0,423	0,048	(—0,004)	—	—

Для компонентов газовой фазы при диссоциации NpN по варианту I получим:

T, K	298—910	910—2948
$\lg p_{Np}$	$-24\,302/T+7{,}487$	$-24\,084/T+7{,}246$
$\lg p_{N_2}$	$-24\,302/T+7{,}186$	$-24\,084/T+6{,}945$
$\lg \Sigma p$	$-24\,302/T+7{,}663$	$-24\,084/T+7{,}422$
$\lg a_{Np}$	$-2520/T+0{,}547$	$-2928/T+0{,}994$

Для компонентов газовой фазы по варианту II согласно табл. 23.7 получим:

T, K	298—910	910—2100
$\lg p_{Np}$	$-25\,756/T+7{,}294$	$-25\,648/T+7{,}175$
$\lg p_{N_2}$	$-25\,756/T+6{,}993$	$-25\,648/T+6{,}874$
$\lg \Sigma p$	$-25\,756/T+7{,}470$	$-25\,648/T+7{,}351$
$\lg a_{Np}$	$-1794/T+0{,}643$	$-2139/T+1{,}023$

По варианту II конгруэнтность диссоциации NpN может иметь место только до 2090 K. Однако это значительно ниже температуры кипения NpN. Суммарное давление газовой фазы при этой температуре составляет $1{,}2\cdot10^{-5}$ атм. При более высоких температурах сосуществуют две конденсированные фазы NpN—$Np_ж$.

Суммарное давление газовой фазы над этой системой по варианту II при температурах >2090 K из данных табл. 23.6 можно выразить уравнениями:

T, K	2100—3108	3108—3370
$\lg \Sigma p$	$-27\,279/T+8{,}128$	$-27\,265/T+8{,}123$

Температура кипения системы составит 3356 K. При этом основным компонентом газовой фазы является азот.

Оба варианта расчета параметров системы Np—N могут служить лишь для приближенной оценки. Однако вариант II, по-видимому, более вероятен, чем вариант I. В табл. 23.8 приведены некоторые основные параметры нитридов актиноидов.

ТАБЛИЦА 23.8

НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ НИТРИДОВ АКТИНОИДОВ

Нитриды	$-\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	T_{max}, K	Σp (атм)	$T_{кип}$, K	
				нитрида	элемента
		Конгруэнтное испарение		*Кипение*	
ThN	376,56	2800	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4342	4880
UN	293,6	1439	$1,37 \cdot 10^{-10}$	3256	4470
NpN	(298,3)	(2090)	$(1,2 \cdot 10^{-5})$	(3356)	(4119)
PuN	298,48	3495	1,19	3450	3563

Глава 24

НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IV

Прочные нитриды образуют элементы группы IVA: титан, цирконий, гафний. Нитриды образует и кремний — элемент группы IVB. Другие элементы группы IV (германий, олово и свинец) стойких нитридов не образуют. Углерод образует газообразные соединения с азотом, которые рассмотрены ранее (см. гл. 16).

1. СИСТЕМА Ti—N

Диаграмма состояния системы Ti—N приведена на рис. 24.1. Температура плавления титана составляет 1944 K, температура кипения 3642 K по данным [28] и 3562 K по данным [39]. При 1156 K титан имеет полиморфное превращение. Для насыщенного пара титана получим уравнения:

T, K	298—1156	1156—1944	1944—3642
$\lg p^{\circ}_{Ti}$	$-24\,681/T+7{,}595$	$-24\,004/T+7{,}009$	$-22\,257/T+6{,}111$

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида TiN из компонентов в стандартных состояниях по данным [26] определяется выражением:

$$Ti+{}^{1}/_{2}\,N_2=TiN;\ \Delta G^{\circ}_{T}=-336\,910+93{,}26T\ (298\text{—}1944\ K). \qquad (24.1)$$

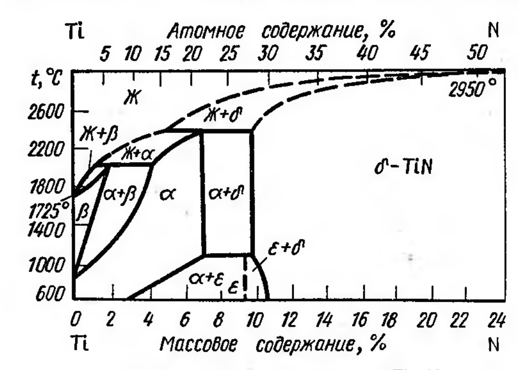


Рис. 24.1 Диаграмма состояния Ti—N

По данным [15] получим следующие уравнения:

T, K	298—1155	1155—1944	1944—3000
$\Delta G^{\circ}_{T(TiN)}$	$-335\,840+93{,}35T$	$-336\,400+93{,}81T$	$-348\,950+100{,}00T$
$\lg a^{2}_{Ti}\cdot p_{N_2}$	$-35\,082/T+9{,}751$	$-35\,140/T+9{,}799$	$-36\,451/T+10{,}446$ (24.2)

Температура плавления TiN составляет 3223 K. Для температур 1944—3223 K и выше можно вывести соответствующие уравнения, используя уравнение (24.1), а также

$$\Delta G_{пл(Ti)}=15\,480-7{,}95T\ [26]; \qquad (24.3)$$

$$\Delta G_{пл(TiN)}=51240-15{,}90T. \qquad (24.4)$$

По уравнениям (24.2), (24.3) и (24.4) получим:

T, K	298—1944	1944—3223	⩾3223
ΔG°_{T}	Уравнение (24.1)	$-351790+101{,}21T$	$-300550+85{,}31T$ (24.5)
$\lg a^{2}_{Ti}\cdot p_{N_2}$	$-35131/T+9{,}742$	$-36748/T+10{,}573$	$-31396/T+8{,}912$

Уравнения, полученные этим способом, удовлетворительно согласуются с данными [15].

Газообразные молекулы TiN имеют энергию атомизации $D_0=473\pm\pm33$ кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K'_{TiN}=-(25306\pm1750)/T+5{,}87\pm0{,}075. \qquad (24.6)$$

Термодинамические константы системы Ti—N и параметры газовой фазы над системой TiN—Ti и при диссоциации TiN приведены в табл. 24.1.

Для суммарного давления газовой фазы в условиях равновесия системы TiN—Ti по табл. 24.1 получим:

T,K	298—1944	1944—3223	3223—3523
$\lg\Sigma p$	$-24597/T+7{,}315$	$-23651/T+6{,}828$	$-27288/T+7{,}957$

Температура кипения системы TiN—Ti 3430 K. Конгруэнтность диссоциации TiN теряется в интервале температур 2500—3223 K. Для компонентов газовой фазы при конгруэнтной диссоциации TiN получим следующие уравнения:

T, K	298—1944	1944—3042
$\lg p_{Ti}$	$-28108/T+8{,}224$	$-27085/T+7{,}698$
$\lg p_{N_2}$	$-28108/T+7{,}923$	$-27085/T+7{,}397$
$\lg\Sigma p$	$-28108/T+8{,}400$	$-27085/T+7{,}874$
$\lg p^{\circ}_{TiN}$	$-41649/T+9{,}661$	$-40895/T+9{,}272$
$\lg a_{Ti}$	$-3511/T+0{,}909$	$-4830/T+1{,}588$

Максимальная температура, при которой диссоциация нитрида титана является конгруэнтной, составляет 3042 K. Давление газовой фазы при этом равно $9{,}34\cdot10^{-2}$ атм.

ТАБЛИЦА 24.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ti—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ TiN—Ti И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ TiN

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1155	1500	1873	1944	2000	2500	3223	3523
Система Ti—N										
$-\lg p^{\circ}_{Ti}$	75,184	17,054	13,755	8,974	5,807	5,338	5,018	2,747	0,795	0,207
$-\lg a^2_{Ti} \cdot p^*_{N_2}$	108,088	25,389	20,674	13,679	9,015	8,330	7,801	4,126	0,829	0,000
$-\lg a^2_{Ti} \cdot p^{**}_{N_2}$	107,915	25,331	20,624	13,628	8,962	8,291	7,780	4,134	(0,864)	—
$-\lg K^t_{N_2}$	159,620	43,064	36,363	26,439	19,789	18,815	18,096	13,075	8,554	7,219
$-\lg K^t_{TiN}$	79,007	19,436	16,040	11,001	7,641	7,147	6,783	4,252	1,982	1,313
Равновесие TiN—Ti										
$-\lg p_{N_2}$	108,088	25,389	20,674	13,679	9,025	8,330	7,801	4,126	0,829	0,00
$-\lg p_N$	133,854	34,227	26,519	20,059	14,402	13,573	12,949	8,601	4,603	3,610
$-\lg p^{\circ}_{TiN}$	130,031	31,845	24,234	18,032	12,568	11,764	11,184	7,096	3,416	2,504
$-\lg \Sigma p$	75,184	17,054	13,755	8,974	5,807	5,338	5,017	2,729	0,510	—0,211
Объемный состав, %:										
Ti	100,0	100,0	100,0	100,0	99,94	99,9	99,84	95,99	51,89	38,23
N_2	—	—	—	0,002	0,06	0,10	0,16	4,01	48,00	61,55
N	—	—	—	—	—	—	—	0,004	0,01	0,02
TiN	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,20
Диссоциация TiN										
$-\lg p_{Ti}$	86,052	19,732	15,961	10,442	6,776	6,235	5,845	3,106	(0,706)	—
$-\lg p_{N_2}$	86,353	20,033	16,262	10,743	7,077	6,536	6,146	3,407	(1,007)	—

Продолжение табл. 24.1

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1155	1500	1873	1944	2000	2500	3223	3523
$-\lg p_N$	122,987	34,227	28,519	20,059	14,402	13,573	12,949	8,601	(4,692)	—
$-\lg p^{\circ}_{TiN}$	130,031	31,845	26,234	18,032	12,568	11,764	11,184	7,096	3,416	—
$-\lg \Sigma p$	85,876	19,556	15,785	10,266	6,600	6,059	5,669	2,930	0,530	—
$-\lg a_{Ti}$	10,868	2,678	2,206	1,468	0,969	0,897	0,827	0,359	—0,089	—

* По данным [26].
** По данным [15].

2. СИСТЕМА Zr—N

Температура плавления циркония составляет 2125 К, температура кипения 4630 К по данным [28] и 4682 К по данным [39]. Полиморфное превращение имеет место при 1143 К. Диаграмма состояния системы Zr—N приведена на рис. 24.2 [27, с. 409].

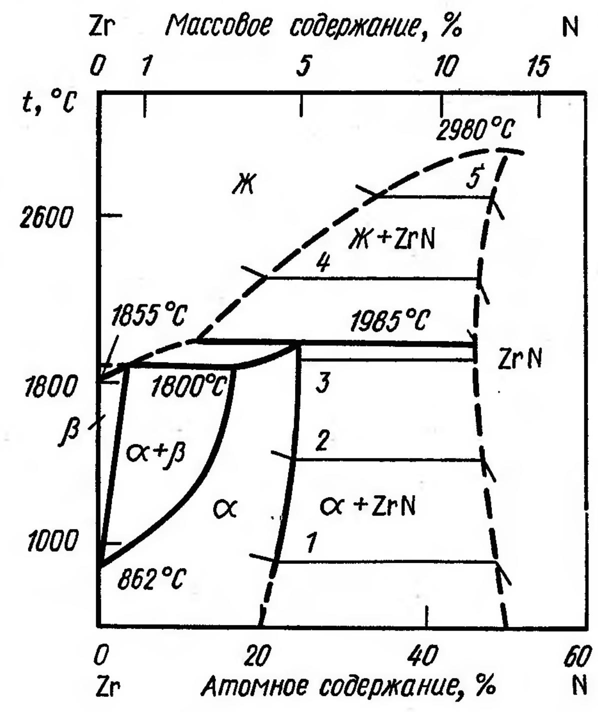


Рис. 24.2. Диаграмма состояния Zr—N с изобарами N_2, атм; *1* — $10^{-22,9}$; *2* — $10^{-12,9}$; *3* — $10^{-7,9}$; *4* — $10^{-4,88}$; *5* — $10^{-2,88}$

Для изменения энергии Гиббса при образовании ZrN из компонентов в стандартных состояниях и константы реакции в работе [15] получено:

T, К	298—1143	1143—2123	2123—3000	
ΔG^0_T	—364410+ +92,59T	—363510+ +91,80T	—373170+96,36T	
$\lg a^2_{Zr} \cdot p_{N_2}$	—38066/T+ +9,672	—37972/T+9,589	—38982/T+10,066	(24.7)

Для давления насыщенного пара циркония по данным [28] получено:

T, К	298—1140	1140—2123	2123—4000	
$\lg p^0_{Zr}$	—31289/T+ +7,382	—30864/T+ +7,009	—29591/T+ +6,413	(24.8)

ТАБЛИЦА 24.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Zr—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ZrN—Zr И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ZrN

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1140	1500	1873	2133	2300	3000	3253	4000
					Система Zr—N					
$-\lg p^0_{Zr}$	97,562	23,891	20,064	13,558	9,469	7,460	6,440	3,426	2,663	0,985
$-\lg a^2_{Zr} \cdot p_{N_2}$	118,002	28,394	23,719	15,726	10,684	8,210	6,883	2,928	1,917	0,063
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	36,932	26,439	19,789	16,529	14,823	9,719	8,410	5,508
$-\lg K'_{ZrN}$	94,201	23,828	20,157	13,863	9,894	7,948	6,931	3,898	3,123	1,407
					Равновесие ZrN—Zr					
$-\lg p_{N_2}$	118,002	28,394	23,719	15,726	10,684	8,210	6,883	2,928	1,917	0,063
$-\lg p_N$	138,811	35,729	30,326	21,083	15,237	12,370	10,853	6,324	5,164	2,786
$-\lg p^0_{ZrN}$	142,172	35,772	30,233	20,778	14,812	11,882	10,367	5,852	4,704	2,364
$-\lg \Sigma p$	97,562	23,891	20,064	13,555	9,443	7,389	6,310	2,808	1,844	0,011
Объемный состав, %:										
Zr	100,0	100,0	99,98	99,33	94,26	84,90	73,26	24,08	15,19	10,62
N_2	—	—	0,02	0,67	5,74	15,10	26,73	75,80	84,62	88,76
N	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,05	0,17
ZrN	—	—	—	—	—	0,003	0,01	0,09	0,14	0,45
					Диссоциация ZrN					
$-\lg p_{Zr}$	102,942	25,278	21,182	14,180	9,774	7,610	6,491	—	—	—
$-\lg p_{N_2}$	103,243	25,579	21,483	14,481	10,075	7,911	6,792	—	—	—
$-\lg p_N$	131,431	34,322	29,208	20,460	14,932	12,220	10,808	—	—	—
$-\lg p^0_{ZrN}$	142,172	35,772	30,233	20,778	14,812	11,882	10,367	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	102,766	25,102	21,006	14,004	9,598	7,434	6,315	—	—	—
$-\lg a_{Zr}$	5,380	1,407	1,118	0,622	0,305	0,150	0,046	—	—	—

Для высокотемпературного интервала, учитывая при 3253 К $\Delta G_{пл(ZrN)} = 63970-19{,}66T$, получим:

$$Zr_{ж} + 1/2N_2 = ZrN_{ж};\ \Delta G^{\circ}_{T} = -309200+76{,}70T\ (\geqslant 3253\ K);$$

$$\lg a^2_{Zr} \cdot p_{N_2} = -32300/T+8{,}012. \qquad (24.9)$$

Энергия диссоциации молекул ZrN равна $D_0 = 560 \pm 25$ кДж/моль. Отсюда для константы атомизации $ZrN_г$ получим:

$$\lg K'_{ZrN} = -(29895 \pm 1300)/T+6{,}067 \pm 0{,}056. \qquad (24.10)$$

Термодинамические константы системы Zr—N и параметры газовой фазы над системой ZrN—Zr и при диссоциации ZrN приведены в табл. 24.2

Для суммарного давления газовой фазы над системой ZrN—Zr получим следующие уравнения:

T, К	298—2123	2123—3253	3253—4000	
$\lg \Sigma p$	$-31254/T+$ $+7{,}263$	$-34752/T+$ $+8{,}716$	$-31929/T+7{,}971$	(24.11)

Температура кипения системы ZrN—Zr составляет 4000 К.

Активность циркония при конгруэнтной диссоциации ZrN, как видно из табл. 24.2, достигает 1 при температурах >2300 К. Для параметров газовой фазы при диссоциации ZrN получим следующие уравнения:

T, К	298—2123	2123—2300	
$\lg p_{Zr}$	$-33042/T+7{,}881$	$-32872/T+7{,}801$	
$\lg p_{N_2}$	$-33042/T+7{,}580$	$-32872/T+7{,}500$	
$\lg \Sigma p$	$-33042/T+8{,}057$	$-32872/T+7{,}977$	(24.12)
$\lg p^{\circ}_{ZrN}$	$-45158/T+9{,}289$	$-44500/T+8{,}98$	
$\lg a_{Zr}$	$-1813/T+0{,}700$	$-3055/T+1{,}282$	

Активность циркония в продуктах диссоциации по уравнению (24.12) равна 1 при 2382 К. Следовательно, выше указанной температуры диссоциация происходит с выделением конденсированной фазы жидкого циркония. Не исключено, что эта температура совпадает с температурой перитектики ZrN — раствор азота в цирконии, равной 2258 К. Суммарное давление газовой фазы при этом остается очень низким. При 2382 К $\Sigma p = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ атм.

3. СИСТЕМА Hf—N

Температура плавления гафния составляет 2506 К, температура кипения 4973 К [28]. В кристаллическом состоянии гафний имеет полиморфное превращение при 2016 К. Для давления насыщенного пара гафния получим следующие уравнения [28]:

T, К	298—2016	2016—2506	2506—4000	
$\lg p^{\circ}_{Hf}$	$-32\,393/T+$ $+7{,}093$	$-31\,973/T+$ $+6{,}886$	$-29\,837/T+6{,}034$	(24.13)

Диаграмма состояния системы HfN приведена на рис. 24.3 [27]. Нитрид HfN, как видно на рис. 24.3, имеет область гомогенности.

Температура плавления HfN 3660 К. Для изменения энергии Гиббса при образовании HfN из компонентов в стандартных состояниях в работе [16] получены выражения:

T, К	298—2506	2506—3660	3660—4000	
ΔG°_{T}	$-367\,730+$ $+91{,}67T$	$-382\,000+$ $+97{,}37T$	$-346\,770+87{,}74T$	(24.14)
$\lg a^2_{Hf} \cdot p_{N_2}$	$-38\,413/T+$ $+9{,}576$	$-39\,900/T+$ $+10{,}171$	$-36\,224/T+9{,}165$	

По другим справочным данным, например [27], $\Delta G^{\circ}_{T} = -369\,030+84{,}94T$ без указания интервала температур. На диаграмме состояния системы Hf—N показаны изобары давлений азота. Оценка $\Delta G^{\circ}_{T(HfN)}$ по этим данным дает: $\Delta G^{\circ}_{T} = -353\,100+81{,}30T$ (2273—3273 К). Для расчетов приняты данные [16].

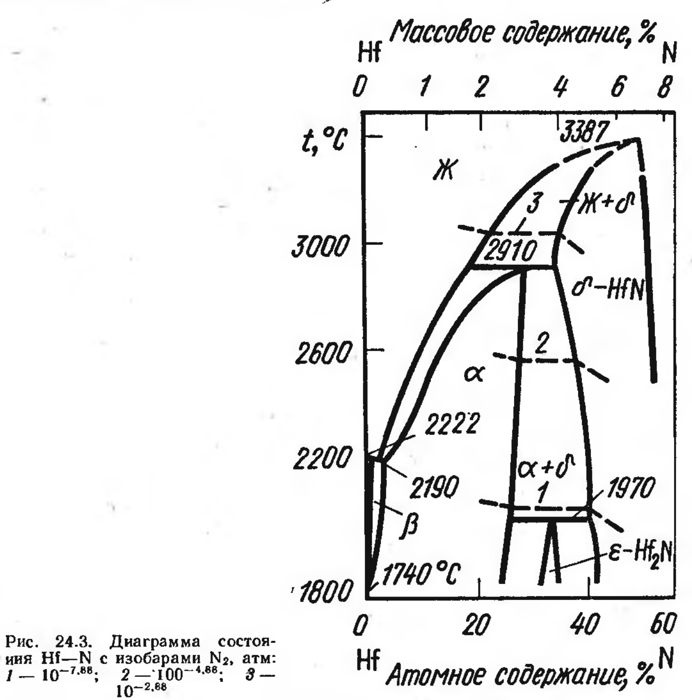


Рис. 24.3. Диаграмма состояния Hf—N с изобарами N_2, атм: *1* — $10^{-7,88}$; 2 — $100^{-4,88}$; *3* — $10^{-2,88}$

Энергия диссоциации молекул HfN по данным [21] равна $D_0 = 590 \pm 40$ кДж/моль.

Для константы атомизации молекул HfN получим:

$$\lg K'_{HfN} = -(31\,425 \pm 2200)/T+6{,}133 \pm 0{,}094. \qquad (24.15)$$

Термодинамические константы системы Hf—N и параметры газовой фазы над системой HfN—Hf и при диссоциации HfN приведены в табл. 24.3.

Для суммарного давления газовой фазы над системой HfN—Hf получим:

T, К	298—2506	2506—3660	3660—3952
$\lg \Sigma p$	$-32\,509/T+7{,}483$	$-37\,917/T+9{,}647$	$-36\,062/T+9{,}140$

Температура кипения системы HfN—Hf составляет 3945 К. Согласно

ТАБЛИЦА 24.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Hf—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ HfN—Hf И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ HfN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1500	2016	2153	2500	3000	3660	3962
Система Hf—N									
$-\lg p^\circ_{Hf}$	101,551	25,170	14,500	8,943	7,964	5,903	3,912	2,118	1,516
$-\lg a^2_{Hf}\cdot p_{N_2}$	119,263	28,685	16,033	9,478	8,265	5,752	3,130	0,732	0,000
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	17,897	16,310	13,075	9,719	6,682	5,662
$-\lg K'_{HfN}$	99,267	25,292	14,817	9,455	8,463	6,437	4,342	2,453	1,819
Равновесие HfN—Hf									
$-\lg p_{N_2}$	119,263	28,685	16,033	9,478	8,265	5,752	3,130	0,732	0,000
$-\lg p_N$	139,442	35,875	21,236	13,688	12,288	9,414	6,425	3,707	2,831
$-\lg p^\circ_{HfN}$	141,726	35,753	20,919	13,176	11,789	8,880	5,995	3,342	2,528
$-\lg \Sigma p$	101,551	25,170	14,487	8,832	7,788	5,520	3,063	0,713	—0,015
Объемный состав, %:									
Hf	100,0	100,0	97,15	77,42	66,66	41,37	14,15	3,94	2,95
N_2	—	—	2,85	22,58	33,33	58,58	85,69	95,74	96,62
N	—	—	—	—	—	0,01	0,04	0,10	0,14
HfN	—	—	—	—	0,01	0,04	0,12	0,22	0,29
Диссоциация HfN									
$-\lg p_{Hf}$	107,355	26,241	14,911	9,021	7,964	—	—	—	—
$-\lg p_{N_2}$	107,656	26,542	15,212	9,322	8,265	—	—	—	—
$-\lg p_N$	133,638	34,303	20,826	13,610	12,288	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_{HfN}$	141,726	35,753	20,919	13,098	11,789	—	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	107,179	26,065	14,735	8,845	7,788	—	—	—	—
$-\lg a_{Hf}$	5,804	1,071	0,411	0,078	0,000	—	—	—	—

расчетам конгруэнтная диссоциация HfN имеет место до 2153 К. Не исключено, что в действительности свойством конгруэнтности обладает фаза ε=Hf_2N, для которой термодинамические константы не установлены и температура сохранения конгруэнтности ε-Hf_2N может быть на 100—200 К выше.

Расчеты диссоциации HfN проведены без учета вероятности образования ε-Hf_2N. Параметры газовой фазы в интервале 298—2153 К при этом получены: $\lg p_{Hf}=-34\,397/T+8{,}012$; $\lg p_{N_2}=-34\,397/T+7{,}711$; $\lg p^\circ_{HfN}=-44\,968/T+9{,}097$; $\lg \Sigma p=-34\,397/T+8{,}188$. Активность гафния в продуктах диссоциации: $\lg a_{Hf}=-2009/T+0{,}933$.

В табл. 24.4 приведены некоторые параметры нитридов этой группы.

ТАБЛИЦА 24.4

НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVA°

Нитриды	Конгруэнтное испарение		$T_{кип}$, К
	T_{max}, К	Σp, атм	
TiN	3042	$9{,}34\cdot10^{-2}$	3430
ZrN	2382	$1{,}5\cdot10^{-6}$	4000
HfN	2153	$1{,}63\cdot10^{-8}$	3945

4. СИСТЕМА Si—N

Температура плавления кремния составляет 1690 К по данным [28] и 1685 К по данным [39], температура кипения по данным [39] 3540 К. Паровая фаза кремния является сложной, наряду с атомами содержит молекулы кремния Si_2, Si_3 и Si_4. В конденсированном состоянии кремний с азотом образует нитрид Si_3N_4, а в газообразном состоянии образуется нитрид SiN. Диаграмма состояния системы Si—N приведена на рис. 24.4.

Для насыщенных паров кремния, константы атомизации молекул SiN и $Si_3N_{4\,(конд)}$ по данным [28] получены следующие уравнения:

T, К	298—1690	1690—2200
$\lg p^\circ_{Si}$	$-23\,460/T+7{,}636$	$-20\,383/T+5{,}815$
$\lg p^\circ_{Si_2}$	$-29\,324/T+9{,}547$	$-23\,402/T+6{,}043$
$\lg p^\circ_{Si_3}$	$-33\,195/T+10{,}488$	$-24\,298/T+5{,}224$
$\lg \Sigma p_{Si}$	$-23\,459/T+7{,}660$	$-20\,632/T+5{,}987$
$\lg K'_{SiN}$	$-27\,259/T+5{,}956$	$-27\,644/T+6{,}185$
$\lg p^3_{Si}\cdot p^4_N$	$-210\,748/T+55{,}944$	$-209\,717/T+55{,}334$
$\lg K'_{N_2}$	$-49\,571/T+6{,}641$	$-50\,119/T+6{,}966$

Константу образования Si_3N_4 и изменение энергии Гиббса при образовании нитрида Si_3N_4 из компонентов в стандартных состояниях вычисляем из приведенных выше данных по уравнениям:

$$K_{Si_3N_4}=a^3_{Si}p^2_{N_2}=p^3_{Si}\,p^4_N\,/p^{\circ 3}_{Si}\,K'^2_{N_2};$$

$$\Delta G^\circ_{T(Si_3N_4)}=RT\ln p^3_{Si}p^4_N-3RT\ln p^\circ_{Si}-2RT\ln K'_{N_2}.$$

В расчетах на 1 моль азота, т. е. для реакции $^3/_4\,Si+{}^1/_2\,N_2={}^1/_4\,Si_3N_4$, получим:

$$\Delta G^\circ_T=-197\,330+94{,}56T\ (298—1690\ К);$$

$$\Delta G^\circ_T=-231\,330+114{,}68T\ (1690—2200\ К).$$

По данным [27] для этой реакции получим:

$\Delta G^\circ_T = -181\,125 + 78{,}66T$ (298—1685 К);

$\Delta G^\circ_T = -218\,614 + 101{,}25T$ (1685—1973 К).

По данным [15]:

$\Delta G^\circ_T = -182\,817 + 79{,}89T$ (298—1686 К);

$\Delta G^\circ_T = -219\,675 + 101{,}75T$ (1686—2200 К).

По данным [26]:

$\Delta G^\circ_T = -180\,960 + 78{,}74T$ (298—1689 К);

$\Delta G^\circ_T = -218\,614 + 101{,}25T$ (1689—1973 К).

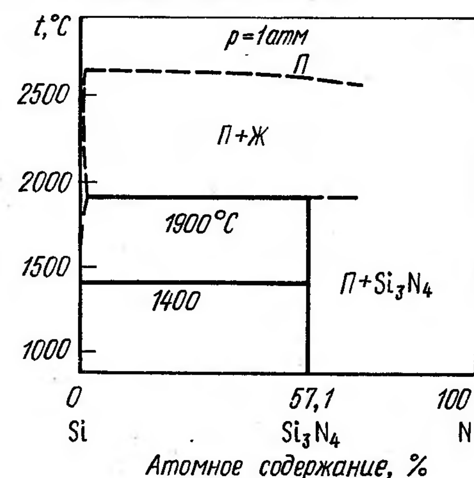


Рис. 24.4. Диаграмма состояния Si—N

Термодинамические константы системы Si—N приведены в табл. 24.5. Энергии Гиббса, по данным разных авторов, приведенные выше, несколько лучше согласуются между собой, чем рассчитанные по данным [28] (по константным атомизации). Однако различия не столь существенны.

Давлéния насыщенного пара кремния во всем интервале температур существенно ниже давлений азота. Для обеспечения конгруэнтной диссоциации нитрида кремния необходимо, чтобы в газовой фазе обеспечивалось соотношение $\Sigma p_{Si} \geqslant 0{,}75\,\Sigma p_N$ или $\Sigma p^\circ_{Si} + 0{,}25 p_{SiN} \geqslant 1{,}5 p_{N_2} + 0{,}75 p_N$. Учитывая далее, что $p_{SiN} \ll p^\circ_{Si}$, а $p_N \ll p_{N_2}$, условием конгруэнтности диссоциации Si_3N_4 будет $\Sigma p_{Si} \geqslant 1{,}5 p_{N_2}$. Как видно из табл. 24.5, это условие не соблюдается и диссоциация нитрида кремния обеспечивает давление насыщенного пара кремния.

Согласно приведенным в табл. 24.5 данным, $p_{N_2} = 1$ атм, если учитывать данные [28] (при 2017 К) и [15, 26, 27] при 2159 К. Концентрация паров кремния в газовой фазе при температуре кипения составляет ~0,03%, а молекул SiN<0,03%. Единственным продуктом диссоциации нитрида кремния является молекулярный азот:

$\lg p_{N_2} = -18\,903/T + 8{,}225$ (298—1690 К);

$\lg p_{N_2} = -22\,837/T + 10{,}577$ (1690—2200 К).

ТАБЛИЦА 24.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Si—N

Параметры	Температура, К						Библиографический источник
	298	1000	1500	1690	2000	2169	
$-\lg p^\circ_{Si}$	71,051	15,757	7,984	6,246	4,367	3,626	[28]
$-\lg K'_{Si_2}$	53,297	11,865	6,003	4,688	3,081	2,436	[28]
$-\lg K'_{Si_3}$	112,304	24,782	12,372	9,584	6,180	4,817	[28]
$-\lg p^\circ_{Si_2}$	88,805	19,649	9,965	7,804	5,653	4,816	[28]
$-\lg p^\circ_{Si_3}$	100,849	22,489	11,582	9,154	6,921	6,061	[28]
$-\lg \Sigma p^\circ_{Si}$	71,051	15,757	7,975	6,221	4,321	3,569	[28]
$-\lg p^3_{Si} \cdot p^4_N$	650,909	154,783	84,522	69,759	49,509	42,068	[28]
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	22,676	18,096	16,245	[28]
$-\lg a^3_{Si} \cdot p_{N_2}$	59,258	10,691	3,846	2,335	0,108	—0,650	[28]
$-\Delta G^\circ_{T(Si_3N_4)}$	676 530	409 380	220 900	151 100	8270	—53 740	[28]
$-\Delta G^\circ_{T(Si_3N_4)}$	630 020	409 200	251 900	192 100	64 430	~0	[27]
$-\Delta G^\circ_{T(Si_3N_4)}$	636 000	411 700	251 900	190 840	64 660	~0	[15]
$-\lg a^{3/2}_{Si} \cdot p^*_{N_2}$	55,446	10,719	4,386	2,959	0,843	0	[15, 27]
$-\lg K'_{SiN}$	85,477	21,396	12,239	10,173	7,639	6,619	Расчетные данные
$-\lg p_{SiN}$	93,107	21,253	11,158	8,891	6,198	5,130	То же

* Среднее по данным [15, 27].

5. СИСТЕМЫ Ge—N, Sn—N, Pb—N

Германий образует нитрид Ge_3N_4. Термодинамические константы нитрида германия: $\Delta H^\circ_{f,298}=-67,27$ кДж/моль и $S^\circ_{298}=167,36$ Дж/(моль · K). Учитывая стандартные энтропии германия и азота: $S^\circ_{298\,(Ge)}=31,09$ и $S_{298\,(N_2)}=191,498$ Дж/(моль · K), изменение энтропии при образовании Ge_3N_4, получим $\Delta S^\circ_{298}=-308,906$ Дж/(моль · K). Тогда для изменения энергии Гиббса при образовании Ge_3N_4 из компонентов в стандартных состояниях получим: $3Ge+2N_2=Ge_3N_4$; $\Delta G^\circ_T=-67\,270+308,91T$; $\lg p_{N_2}=-1757/T+8,067$.

Температура разложения нитрида германия составляет 218 K; при 298 K Ge_3N_4 стабилен лишь при давлении азота 150 атм.

Нитриды олова и свинца (Sn_3N_4, Sn_3N_2, Pb_3N_4 и Pb_3N_2), которые можно получить лишь методом катодного распыления, характеризуются как очень неустойчивые соединения [27]. Это относится и к нитриду германия. Растворимость азота в указанных элементах не установлена.

Глава 25
НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VA

Элементы группы VA (ванадий, ниобий, тантал) образуют нитриды типа Me_xN и MeN. При этом нитриды, как правило, имеют широкие области гомогенности.

1. СИСТЕМА V—N

Температура плавления ванадия составляет 2200 K, температура кипения 3675 K по данным [28] и 3682 K по данным [39].

Для давления насыщенного пара по данным [28] получены уравнения:

T, K	298—2220	2220—2600	2600—3675
$\lg p^\circ_V$	$-26\,955/T+7,794$	$-24\,815/T+6,830$	$-24\,123/T+6,564$

(25.1)

Уравнения энергии Гиббса для VN по данным разных авторов существенно различаются:

$\Delta G^\circ_T=-251\,040-7,32T\ln T+110,04T$ (298—2000 K) [22]; (25.2)

$\Delta G^\circ_T=-181\,170+82,93T$ (298—2185 K) [15]; (25.3)

$\Delta G^\circ_T=-200\,000+93,43T$ (2185—3000 K) [15];

$\Delta G^\circ_T=-214\,640+82,42T$ (298—2604) [26]. (25.4)

В работе [27] для нестехиометрического соединения нитрида ванадия $V_{2,15}N$ приведено выражение:

$2,15V+{}^1/{}_2N_2=V_{2,15}N$; $\Delta G^\circ_T=-282\,210+96,23T$ (298—1798 K) (25.5)

Температура диссоциации ($p_{N_2}=1$ атм) по данным [26] равна 2604 K, 2967 и 2140 K по уравнениям (25.2) и (25.3) соответственно. В результате экстраполяции данных [27] с учетом $\Delta G_{пл(V)}=23\,130-10,42T$ получим

$\Delta G^\circ_{T(V_{2,15}N)}=-331\,940+118,63T$ (2220—2323 K). (25.6)

Учитывая плавление $V_{2,15}N$ при 2323 K, $\Delta G_{пл(V_{2,15}N)}=76\,240-32,82T$, получим:

ТАБЛИЦА 25.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ V—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ $VN—V_{2,15}N$ И $V_{2,15}N—V$

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1500	1873	2220	2323	2500	3000
Система V—N								
$-\lg p^\circ_V$ [28]	82,613	19,041	10,087	6,597	4,348	3,820	3,093	1,463
$-\lg a^2_V \cdot p_{N_2}$ [26]	66,592	13,811	6,337	3,361	1,490	1,042	0,358	—
$-\lg a^{4,3}_V \cdot p_{N_2}$ [27]	88,824	19,428	9,601	5,687	3,227	2,535	1,720	−0,061
$-\lg K'_{N_2}$ [28]	159,620	43,064	26,439	19,789	15,606	14,602	13,075	9,719
$-\lg K''^{*}_{VN}$	80,454	19,855	11,274	7,856	5,708	5,192	4,409	2,691
Равновесие $VN—V_{2,15}N$								
$-\lg p_{N_2}$	47,247	8,924	3,497	1,336	−0,023	—	—	—
$-\lg a_V$	9,673	2,444	1,420	1,013	0,757	—	—	—
$-\lg p_V$	92,286	21,485	11,507	7,610	5,105	—	—	—
$-\lg p_N$	103,434	25,994	14,968	10,563	7,792	—	—	—
$-\lg p^\circ_{VN}$	115,266	27,624	15,201	10,317	7,189	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	47,247	8,924	3,497	1,336	−0,023	—	—	—
Равновесие $V_{2,15}N—V$								
$-\lg p_{N_2}$	88,824	19,428	9,601	5,687	3,227	2,535	1,720	−0,061
$-\lg p^\circ_V$	82,613	19,041	10,087	6,597	4,348	3,820	3,093	1,463
$-\lg p_N$	121,117	31,246	18,020	12,738	9,977	8,569	7,398	4,829
$-\lg p_{VN}$	123,276	30,432	16,833	11,479	8,617	7,197	6,082	3,601
$-\lg \Sigma p$	82,613	18,892	8,478	5,637	3,195	2,513	1,702	−0,074

Продолжение табл. 25.1

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	1873	2220	2323	2500	3000
Объемный состав, %:								
N_2	—	29,09	75,38	89,05	92,96	95,07	95,96	97,08
V	100,0	70,91	24,62	10,95	7,04	4,93	4,06	2,90
VN	—	—	—	—	—	—	0,004	0,02
{V/N}	$8,13 \cdot 10^5$	1,219	0,163	0,061	0,038	0,026	0,021	0,015

* Оценочные данные.

$$\Delta G^\circ_T = -255\,700 + 85{,}81T \ (\geqslant 2323 \text{ K}), \qquad (25.7)$$

откуда $p_{N_2}=1$ атм при 2980 К.

Эти данные не позволяют однозначно решить вопрос о процессе диссоциации нитридов ванадия. Учитывая данные для нитрида $V_{2,15}N$, диссоциацию можно рассматривать как двухступенчатый процесс: 1) диссоциация VN до $V_{2,15}N$; 2) диссоциация $V_{2,15}N$ до V в конденсированном состоянии. Конгруэнтного характера диссоциация нитридов ванадия не имеет, так как давление насыщенного пара ванадия остается более низкой величиной, чем давление азота.

Принимаем $\Delta G^\circ_{T(VN)}$ по данным [26] для реакции $3{,}74VN = 1{,}74V_{2,15}N + N_2$, получим:

$$\Delta G^\circ_T = 311\,700 - 140{,}83T \ (298\text{—}2220 \text{ K}); \ \lg p_{N_2} = -16\,280/T + 7{,}356. \qquad (25.8)$$

Температура разложения VN по уравнению (25.8) равна 2213 К, что совпадает с температурой плавления ванадия. Для диссоциации $V_{2,15}N$ по уравнениям (25.5)—(25.7) получим:

T, К	298—2220	2220—2323	⩾2323
ΔG°_T	564 420—192,46*T*	663,880—237,26*T*	511 400—171,62*T*
$\lg a_V^{4,3} \cdot p_{N_2}$	—29 480/*T*+ +10,052	—34 675/*T*+ +12,392	—26 710/*T*+8,964

(25.9)

Энергия атомизации молекул VN в работе [21] оценена величиной $D_0 = 481 \pm 60$ кДж/моль. Для константы атомизации получим: $\lg K'_{VN} = -(25\,743 \pm 3280)/T + 5{,}89 \pm 0{,}14$.

Термодинамические константы системы V—N приведены в табл. 25.1.

Над системой VN—$V_{2,15}N$ газовая фаза содержит только молекулярный азот, p_{N_2} характеризуется уравнением (25.8) — газовая фаза над системой $V_{2,15}N$—V имеет переменный состав. Отношение {V/N} в газовой фазе в интервале 298—1000 К выразим уравнением:

$$\lg \{V/N\} = 2474/T - 2{,}388. \qquad (25.10)$$

Конгруэнтная диссоциация $V_{2,15}N$ согласно стехиометрии этого нитрида возможна при $\lg\{V/N\} = 0{,}332$. Отсюда максимальная температура конгруэнтной диссоциации нитрида $V_{2,15}N$ равна 910 К. Давление газовой фазы при 910 К $\lg p^\circ_V = -21{,}827$ и $\lg p_{N_2} = -22{,}460$.

При температурах >910 К диссоциация $V_{2,15}N$ теряет конгруэнтность; для суммарного давления газовой фазы над системой $V_{2,15}N$—V получим:

T, К	910—2220	2220—2323	2323—3000
$\lg \Sigma p$	—28 563/*T*+9,671	—34 147/*T*+12,186	—26 630/*T*+8,951

(25.11)

Температура кипения системы по уравнению (25.11) равна 2975 К. Концентрация ванадия в паровой фазе при этой температуре составляет ~3,5%; $p_{N_2}=1$ атм при 2970 К по уравнению (25.9), если предположить, что VN диссоциирует до $V_ж$. Система V—N требует дальнейших исследований.

2. СИСТЕМА Nb—N

По данным [27] температура плавления ниобия составляет 2750 К, температура кипения 5136 К, по данным [39] 2740 и 5017 К соответственно.

Для давлений насыщенного пара ниобия получено:

T, К	298—1000	1000—2750	2750—3000
$\lg p^{\circ}_{Nb}$	$-37\,808/T+7{,}950$	$-37\,649/T+7{,}791$	$-35\,373/T+$ $+6{,}963$

(25.12)

Диаграмма состояния системы Nb—N приведена на рис. 25.1. На рис. 25.2 приведены изотермы в системе Nb—N.

Как следует из рис. 25.1, ниобий образует несколько нитридов: NbN, Nb_xN при $x=2\div3$. Наиболее термодинамически прочным из них является Nb_3N. Кроме того, между Nb_2N и NbN образуется γ-фаза с областью гомогенности 43—45% (ат.) Nb.

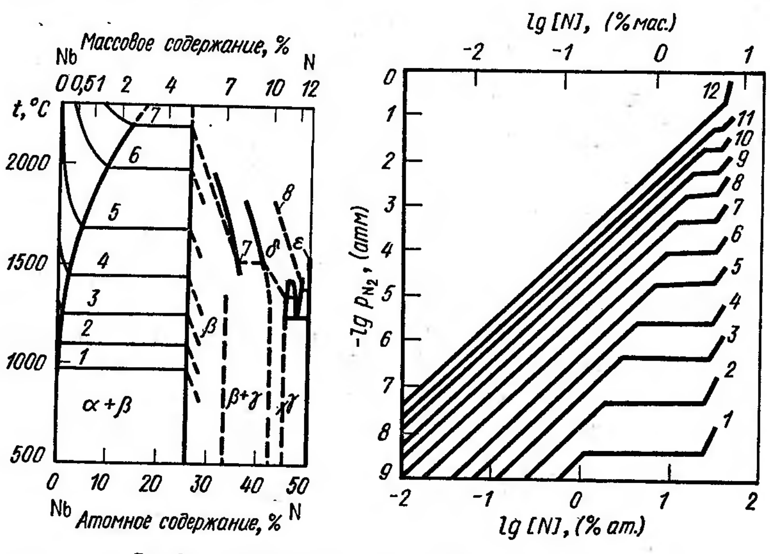


Рис. 25.1. Диаграмма состояния Nb—N с изобарами N_2, атм: *1* — $10^{-12,9}$; *2* — $10^{-10,9}$; *3* — $10^{-8,9}$; *4* — $10^{-6,9}$; *5* — $10^{-4,88}$; *6* — $10^{-2,88}$; *7* — $10^{-1,88}$; *8* — 1

Рис. 25.2. Изотермы в системе Nb—N: *1* — 1573; *2* — 1673; *3* — 1773; *4* — 1873; *5* — 1973; *6* — 2073; *7* — 2173; *8* — 2273; *9* — 2373; *10* — 2473; *11* — 2573; *12* — 2673 К

Химическое соединение Nb_xN на левой границе области гомогеиности имеет состав Nb_3N, а на правой границе Nb_2N. Используя изобары в области Nb—Nb_3N с учетом того, что активности ниобия в растворах с азотом равны мольным концентрациям ниобия, для константы нитрида Nb_3N получим при 1243—2463 К:

$$\lg a^6_{Nb}\cdot p_{N_2}=-26\,500/T+8{,}455;\quad \Delta G^{\circ}_T=-253\,700+80{,}94T. \qquad (25.13)$$

В условиях равновесия Nb_2N и NbN на правой границе области гомогенности фазы Nb_xN, принимая, что в области гомогенности этой фазы сохраняется постоянство $a^{2x}_{Nb}\cdot p_{N_2}=K$ и учитывая две точки p_{N_2} для мононитрида, получим 873—1800 К

$$\lg a^2_{Nb}\cdot p_{N_2}=-22\,573/T+8{,}465;\quad \Delta G^{\circ}_T=-216\,090+81{,}04T. \qquad (25.14)$$

При этом сделано упрощение: не учтена промежуточная γ-фаза.

Значения ΔG°_T для Nb_2N и NbN по данным разных авторов различаются: для Nb_2N $\Delta G^{\circ}_T=-272\,380+92{,}88T$ (1773—2473 К) [27], $\Delta G^{\circ}_T=-251\,040+83{,}26T$ (298—2673 К) [26], $\Delta H^{\circ}_{f,298}=-255{,}64\pm4{,}2$ кДж/моль [15]; для NbN $\Delta G^{\circ}_T=-230\,120+77{,}82T$ (298—2323 К) [26], $\Delta G^{\circ}_T=-237\,300+94{,}27T$ (298—600 К) [15].

Рассчитанные выше уравнения имеют параметры в пределах точности этих уравнений. Однако для полного соответствия рис. 25.1 необходимо выявить параметры γ-фазы. Для равновесия $4NbN=2Nb_2N+N_2$ получим:

$$\Delta G^{\circ}_T=356\,730-161{,}92T;\quad \lg p_{N_2}=-18\,632/T+8{,}457. \qquad (25.15)$$

Температура плавления Nb_2N составляет 2673 [22, 26], что практически совпадает с температурой плавления ниобия. Температура плавления NbN составляет 2323 К [26], что близко к температуре разложения NbN до Nb_2N. Для температур жидкого Nb_3N учитываем:

$$\Delta G_{пл}=4\Delta G_{пл\,(Nb)}-3\Delta G_{пл\,(Nb)}=\Delta G_{пл\,(Nb)}=26\,170-9{,}79T;$$

$$\Delta G^{\circ}_{T\,(Nb_3N)}=-227\,530+71{,}15T\ (2673-3200\ К);$$

$$\lg a^6_{Nb}\cdot p_{N_2}=-23\,768/T+7{,}432. \qquad (25.16)$$

В табл. 25.2 приведены термодинамические константы системы Nb—N и параметры газовой фазы для равновесий NbN—Nb_2N и Nb_3N—Nb.

ТАБЛИЦА 25.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nb—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ NbN—Nb_2N И Nb_3N—Nb

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	1873	2000	2323	2750	3200
Система Nb—N								
$-\lg p^{\circ}_{Nb}$	118,860	29,859	17,264	12,276	10,992	8,416	5,900	4,094
$-\lg a^6_{Nb}\times p_{N_2}$	80,426	18,045	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
$-\lg a^2_{Nb}\times p_{N_2}$	67,245	14,108	6,584	3,587	2,822	1,252	—0,257	—
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	19,789	18,096	14,602	11,242	8,669
Равновесие NbN—Nb_2N								
$-\lg p_{N_2}$	54,035	10,175	3,964	1,491	0,859	—0,436	—	—
$-\lg a_{Nb}$	6,605	1,967	1,310	1,048	0,982	0,844	—	—
$-\lg p_{Nb}$	125,465	31,826	18,574	13,324	11,974	9,260	—	—
$-\lg p_N$	106,828	26,620	15,202	10,640	9,478	7,088	—	—
$-\lg \Sigma p$	54,035	10,175	3,964	1,491	0,859	—0,436	—	—
Равновесие Nb_3N—Nb								
$-\lg p^{\circ}_{Nb}$	118,860	29,859	17,264	12,276	10,992	8,416	5,900	4,094
$-\lg p_{N_2}$	80,426	14,108	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
$-\lg p_N$	120,023	28,586	17,826	12,741	11,446	8,778	6,227	4,332
$-\lg \Sigma p$	80,426	14,108	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
Nb, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,008
N, %	—	—	—	—	—	—	0,001	0,005

Азот является единственным компонентом газовой фазы над системами $NbN—Nb_2N$ и $Nb_3N—Nb$. Давление азота над системой $NbN—Nb_2N$ определяется уравнением (25.15); температура кипения системы 2200 К несколько ниже температуры плавления NbN. Однако по диаграмме состояния (см. рис. 25.1) эта температура должна быть ниже. Давление азота над системой $Nb_3N—Nb$ достигает 1 атм при 3200 К, γ-фаза нитрида ниобия требует уточнения.

3. СИСТЕМА Ta—N

Температура плавления тантала составляет 3295 К, температура кипения 5796 по данным [28]; по данным [39] 3287 и 5731 К соответственно. Диаграмма состояния системы Ta—N приведена на рис. 25.3 [27].

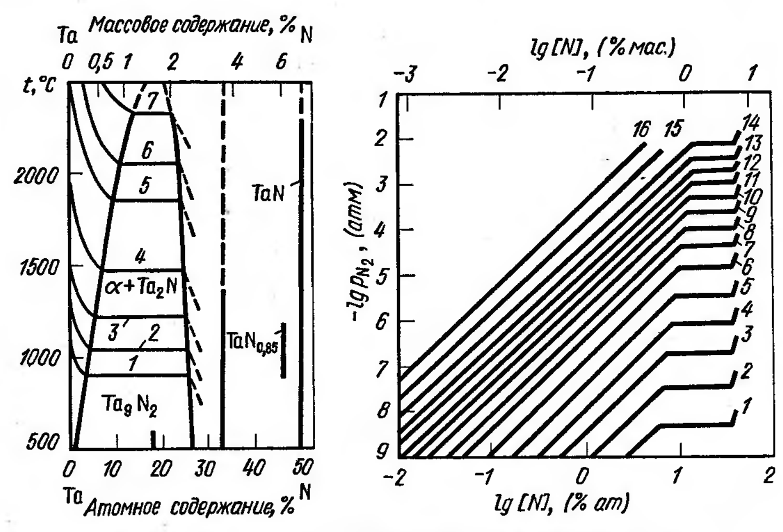


Рис. 25.3. Диаграмма состояния системы Ta—N с изобарами N_2, атм: 1 — $10^{-12,9}$; 2 — $10^{-10,9}$; 3 — $10^{-8,9}$; 4 — $10^{-6,9}$; 5 — $10^{-4,88}$; 6 — $10^{-3,88}$; 7 — $10^{-2,88}$

Рис. 25.4. Изотермы в системе Ta—N: 1 — 1573; 2 — 1673; 3 — 1773; 4 — 1873; 5 — 1973; 6 — 2073; 7 — 2173; 8 — 2273; 9 — 2373; 10 — 2473; 11 — 2573; 12 — 2673; 13 — 2773; 14 — 2873; 15 — 3073; 16 — 3273 К

Для давлений насыщенного пара тантала по данным [28] получены:

T, К	298—2000	2000—3295	3295—4000
$\lg p^\circ_{Ta}$	$-40\,818/T+7{,}312$	$-40\,909/T+7{,}357$	$-38\,811/T+6{,}721$ (25.17)

Изменения энергии Гиббса при образовании нитридов тантала определяются уравнениями:

для Ta_2N

$\Delta G^\circ_T = -263\,590+90{,}79T$ (298—1973 К) [26]; (25.18)

$\Delta G^\circ_T = -203\,760+51{,}04T$ (1573—2773 К) [27] (25.19)

$\Delta H^\circ_{f,298} = -270{,}7$ кДж/моль [15];

ТАБЛИЦА 25.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ta—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД БИНАРНЫМИ СИСТЕМАМИ Ta—TaN, Ta—Ta_2N И TaN—Ta_2N

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1390	1500	2000	2600	3295	4000
Система Ta—N								
$-\lg p^\circ_{Ta}$ [28]	129,592	33,486	22,054	19,900	13,097	8,377	5,058	2,982
$-\lg a^2_{Ta}\cdot p_{N_2}$ [15]	77,976	17,221	9,980	8,618	4,317	1,339	−0,755	—
$-\lg a^4_{Ta}\cdot p_{N_2}$	66,058	15,953	9,980	8,858	5,311	2,865	1,128	−0,011
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	29,053	26,439	18,096	12,302	8,212	5,508
$-\lg K'_{TaN}$	102,165	26,23	17,067	15,363	9,980	6,253	3,632	1,905
Равновесие TaN—Ta / *Равновесие Ta_2N—Ta*								
$-\lg p^\circ_{Ta}$	129,592	33,486	22,054	19,900	13,097	8,337	5,058	2,982
$-\lg p_{N_2}$	77,976	17,221	9,980	8,858	5,311	2,855	1,128	−0,11
$-\lg p_N$	118,798	30,143	19,517	17,649	11,704	7,539	4,670	2,749
$-\lg p_{TaN}$	146,225	37,499	24,504	22,186	14,821	9,663	6,096	3,826
$-\lg \Sigma p$	77,976	17,221	9,98	8,858	5,311	2,855	1,128	−0,012
Объемный состав, %:								
N_2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	99,72
N	—	—	—	—	—	—	0,03	0,17
Ta	—	—	—	—	—	—	0,01	0,10
TaN	—	—	—	—	—	—	0,001	0,01
Равновесие TaN—Ta_2N								
$-\lg p_{N_2}$	—	—	9,980	8,275	3,300	−0,145	—	—
$-\lg p_{Ta}$	—	—	22,054	20,071	13,606	9,119	—	—
$-\lg a_{Ta}$	—	—	0,000	0,171	0,509	0,742	—	—

для TaN

$$\Delta G^\circ_T = -246\,860 + 81{,}17T \ (298-1973\ \text{K})\ [26]; \qquad (25.20)$$

$$\Delta G^\circ_T = -248\,030 + 85{,}31T \ (298-3000\ \text{K})\ [15]. \qquad (25.21)$$

Для давления азота над Ta_2N—Ta по данным [27] получено:

$$\lg p_{N_2} = -21\,300/T + 5{,}32. \qquad (25.22)$$

по данным [22]

$$\lg p_{N_2} = -21\,700/T + 5{,}77. \qquad (25.23)$$

По диаграмме состояния (рис. 25.3) для константы $a^4_{Ta} \cdot p_{N_2}$ получим:

$$\lg a^4_{Ta} \cdot p_{N_2} = -20\,040/T + 4{,}548\ (1150-2600\ \text{K}) \qquad (25.24)$$

При совместном решении уравнений (25.18) и (25.20) по данным [26] получим, что при $T>1739$ К TaN стабильнее Ta_2N. Это противоречит диаграмме состояния системы Ta—N. В работе [22] приведены экспериментальные данные над Ta_2N для p_{N_2} в интервале 1573—2873 К. Эти данные наилучшим образом согласуются с уравнением (25.19) [27]. По-видимому, их следует считать наиболее надежными.

Принимая для расчетов состав газовой фазы по уравнению (25.21) для TaN и уравнению (25.22) для Ta_2N, получим, что в интервале 298—1380 К наиболее стабилен нитрид TaN (может быть, $TaN_{0,85}$), а не Ta_2N.

В системе Ta—N предполагается образование и молекул TaN с энергией атомизации $D_0=607\pm83$ кДж/моль. Для константы атомизации TaN получим:

$$\lg K'_{TaN} = -(32\,300\pm4370)/T + 6{,}17\pm0{,}19 \qquad (25.25)$$

Термодинамические константы системы Ta—N и параметры газовой фазы над системами Ta—TaN, Ta—Ta_2N и TaN—Ta_2N приведены в табл. 25.3.

Из табл. 25.3 видно, что во всех случаях над нитридами тантала практически единственным компонентом является молекулярный азот. При равновесии TaN—Ta в интервале 298—1390 К $\lg p_{N_2} = -25\,809/T + 8{,}588$. Для равновесия Ta_2N—Ta получим:

T, К	1390—3295	3295—4000.	
$\lg p_{N_2}$	$-21\,282/T+5{,}331$	$-21\,294/T+5{,}334$	(25.26)

Температура кипения системы или равновесия равна 3990 К при $p_{N_2}=1$ атм.

Необходимо учитывать значительную растворимость азота в тантале (рис. 25.4):

$$\lg [N]_{max} = -1140/T + 1{,}52\ (573-2773\ \text{K})\ [27],$$

где [N] — атомное содержание азота, %.

Глава 26

НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIA

1. СИСТЕМА Cr—N

Температура плавления хрома составляет 2180 К, температура кипения 2957 К [28], по данным [39] 2130 и 2945 К соответственно. Для давления насыщенного пара хрома [28] получим

T, К	298—1000	1000—2180	2180—3000 К	
$\lg p^\circ_{Cr}$	$-20\,688/T+7{,}680$	$-20\,103/T+7{,}095$	$-17\,625/T+$ $+5{,}958$	(26.1)

Диаграмма состояния Cr—N приведена на рис. 26.1 [27]. В системе Cr—N образуется два нитрида CrN и Cr_2N. Последний имеет область гомогенности. Термодинамические константы системы Cr—N приведены в табл. 26.1.

Для изменения энергии Гиббса образования $Cr_{2,64}N$ в работе [27] получены уравнения:

$$\Delta G^\circ_T = -111\,713 + 55{,}44T;\quad \lg a^{5,28}_{Cr} \cdot p_{N_2} = -11\,670/T + 5{,}791; \qquad (26.2)$$

для Cr_2N в работе [26]:

$$\Delta G^\circ_T = -99\,200 + 46{,}98T;\quad \lg a^4_{Cr} \cdot p_{N_2} = -10\,363/T + 4{,}908; \qquad (26.3)$$

для CrN в работе [26]:

$$\Delta G^\circ_T = -113\,390 + 73{,}22T;\quad \lg a^2_{Cr} \cdot p_{N_2} = -11\,844/T + 7{,}679. \qquad (26.4)$$

Энергия атомизации молекул CrN равна $D_0=398\pm63$ кДж/моль, отсюда

$$\lg K'_{CrN} = -(21370\pm3280)/T + 5{,}70\pm0{,}14. \qquad (26.5)$$

Анализ равновесий нитридов Cr_2N и CrN показал, что при температурах <370 К CrN более стабилен, чем Cr_2N. При 370 К имеет место тройная точка фаз: Cr, CrN и Cr_2N.

Давления азота и температуру кипения рассчитывают по уравнениям (26.2)—(26.4). Для всех равновесий газовая фаза состоит из практически чистого азота.

Растворимость азота в хроме составляет, % (ат.):

$$\lg [N]_{max} = -7250/T + 4{,}43\ (1073-1593\ \text{K}). \qquad (26.6)$$

ТАБЛИЦА 26.1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Cr—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ Cr—$Cr_{2,64}$N И Cr_2N—CrN

Параметры	Температура, К						
	298	370	1000	1283	1500	2000	2180
Система Cr—N							
$-\lg p^\circ_{Cr}$ [28]	61,709	48,229	13,080	8,573	6,228	2,924	2,127
$-\lg a^{5,28}_{Cr} \cdot p_{N_2}$ [27]	33,350	25,750	5,879	3,305	1,989	0,044	—0,438
$-\lg a^4_{Cr} \cdot p_{N_2}$ [26]	29,850	23,100	5,455	3,169	2,00	0,274	—0,154
$-\lg a^2_{Cr} \cdot p_{N_2}$ [26]	32,046	24,331	4,165	1,552	0,217	—1,757	—
$-\lg K_{N_2}$ [28]	159,620	127,372	43,064	32,049	26,439	18,096	16,021
$-\lg K'^{*}_{CrN}$	65,975	52,057	15,670	10,956	8,547	4,985	4,103
Равновесие $Cr_{2,64}N$—Cr							
$-\lg p^\circ_{Cr}$	61,709	48,229	13,080	8,573	6,228	2,924	2,127
$-\lg p_{N_2}$	33,350	25,750	5,879	3,305	2,000	0,274	—0,154
$-\lg p_N$	96,485	76,561	24,472	17,677	14,220	9,185	7,934
$-\lg p_{CrN}$	92,219	72,229	21,882	15,294	11,900	7,124	5,958
$-\lg \Sigma p$	33,350	25,750	5,879	3,305	2,000	0,273	—0,156
Cr, %	—	—	—	—	—	0,22	0,52

* Оценочные данные.

2. СИСТЕМА Mo—N

Температура плавления молибдена составляет 2896 K, температура кипения 4966 K [28], по данным [39] 2890 и 4912 K соответственно. Для давления насыщенного пара молибдена получено:

T, K	298—1000	1000—2896	2896—4000	
$\lg p^{\circ}_{Mo}$	$-34\,295/T+7{,}821$	$-33\,779/T+7{,}306$	$-30\,321/T+6{,}106$	(26.7)

Диаграмма состояния системы Mo—N приведена на рис. 26.2 [86]. Для изменения энергии Гиббса при образовании Mo_2N из компонентов в стандартных состояниях:

$$\Delta G^{\circ}_T = -66\,555+54{,}81T\ (298—2000 K)\ [15]; \qquad (26.8)$$

$$\lg a^4_{Mo}\cdot p_{N_2} = -6952/T+5{,}726;$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -57\,320+53{,}89T\ (1173—1673\ K)\ [27];$$

$$\lg a^4_{Mo}\cdot p_{N_2} = -5988/T+5{,}629. \qquad (26.9)$$

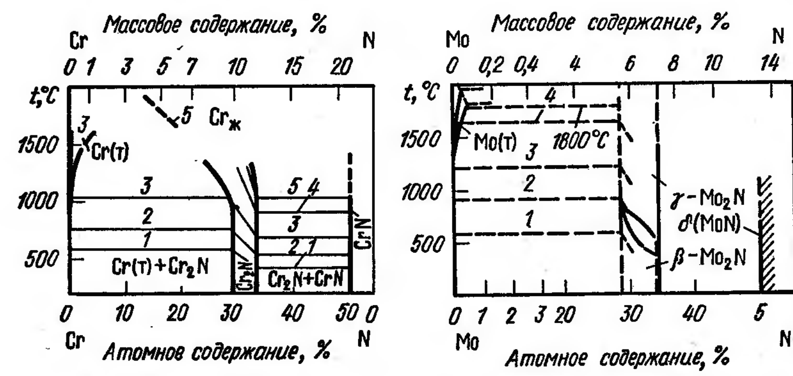


Рис. 26.1. Диаграмма состояния Cr—N с изобарами N_2, атм: 1 — $10^{-6,9}$; 2 — $10^{-4,88}$; 3 — $10^{-2,88}$; 4 — $10^{-0,88}$; 5 — 1,0

Рис. 26.2. Диаграмма состояния Mo—N с изобарами N_2, атм: 1 — $10^{-1,88}$; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 100

Mo_2N имеет область гомогенности. Для левой и правой границ по данным [22] получим следующие уравнения. Для левой границы:

$$\lg p_{N_2} = -7035/T+6{,}060, \qquad (26.10)$$

для правой границы

$$\lg p_{N_2} = -6823/T+8{,}452. \qquad (26.11)$$

Температуры кипения по уравнениям (26.10), (26.11) равны 1160 и 807 K, соответственно. Термодинамические константы системы Mo—N и давления азота при диссоциации нитрида Mo_2N приведены в табл. 26.2.

При температурах >1214 K (см. табл. 26.2) нитриды молибдена при $p_{N_2}=1$ атм не образуются. Предельная растворимость азота в молибдене по данным [27]

$$\lg\,[N]_{max} = -7910/T+3{,}49\ (1073—2073\ K); \qquad (26.12)$$

по данным [86]:

$$\lg\,[N]_{max} = -7940/T+3{,}72\ (1173—2973\ K), \qquad (26.13)$$

где [N] — атомное содержание азота, %.

ТАБЛИЦА 26.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Mo—N И ДАВЛЕНИЯ АЗОТА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ НИТРИДА Mo_2N

Параметры	Температура, K						Библиографический источник
	298	500	807	1000	1160	1200	
$-\lg p^{\circ}_{Mo}$	107,204	60,712	35,018	26,474	21,823	20,79	[28]
$-\lg a^4_{Mo}\cdot p_{N_2}$	17,536	8,010	2,734	0,935	0,005	—0,198	[27]
$-\lg a^{2x_1}_{Mo}\cdot p_{N_2}$ (лев. гр.)*	17,591	8,178	2,964	1,226	0,267	0,067	[15]
$-\lg a^{2x_2}_{Mo}\cdot p_{N_2}$ (пр. гр.)**	14,460	6,35	1,858	0,36	—0,466	—	[27]
$-\lg p_{N_2}$ (пр. гр.)	14,432	5,194	0,077	—1,629	—	—	[22]

* x_1—$Mo_{x_1}N$ — состав левой границы.

** x_2—$Mo_{x_2}N$ — состав правой границы

3. СИСТЕМА W—N

Температуры плавления вольфрама 3695 K, кипения 5969 K по данным [28], 3680 и 5828 K соответственно по данным [39].

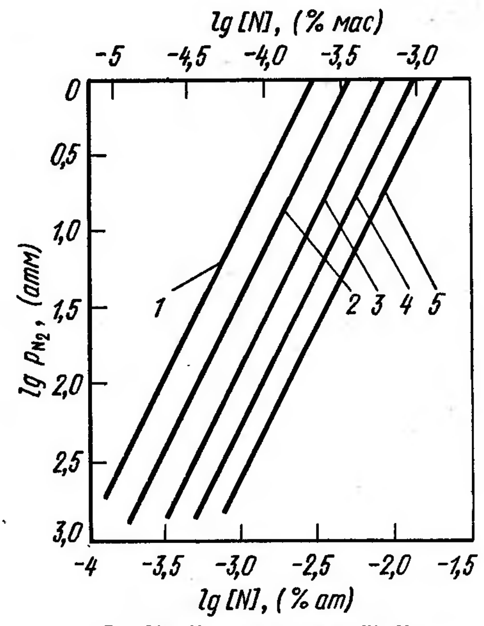


Рис. 26.3. Изотермы в системе W—N: 1 — 2473; 2 — 2673; 3 — 2873; 4 — 3073; 5 — 3273 K [27]

Для давления насыщенного пара вольфрама по данным [28] получено:

T, K	298—1000	1000—3000	3000—3695
$\lg p^\circ_W$	$-44\,477/T+7{,}420$	$-44\,939/T+7{,}881$	$-44\,643/T+$ $+7{,}783$

T, K	3695—6000	
$\lg p^\circ_W$	$-41\,700/T+6{,}986$	(26.14)

С азотом вольфрам образует нитрид W_2N. В работе [22] приведены данные, по которым получено уравнение

$$\lg p_{N_2}=-7434/T+9{,}169,$$

отсюда $\Delta G^\circ_{T(W_2N)}=-71\,166+87{,}78T$ (494—617 K).

В работе [87] приведено уравнение $\Delta G^\circ_T=-71\,128+84{,}52T$, совпадающее с приведенным выше.

Температура, при которой $p_{N_2}=1$ атм, по этим уравнениям равна 811—842 K. В работе [22] приведена температура разложения $W_2N\sim$ $\sim$973 K. По-видимому, W_2N имеет область гомогенности, как и его аналоги по группе хром и молибден. Растворимость азота в вольфраме по данным [88] составляет:

$$\lg\,[N]_W={}^1/_2\lg p_{N_2}-10\,200/T-0{,}036\ (2673—3323\ K),$$

при $p_{N_2}=15$—400 мм рт. ст. Для реакции ${}^1/_2\,N_2=[N]_W$ по данным [27] $\Delta G^\circ_T=195\,400+11{,}51T$ (2673—3323 K).

Изотермы p от C в системе W—N по данным [27] приведены на рис. 26.3.

Глава 27 СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП VII—VIIIA С АЗОТОМ

Ниже рассмотрены нитриды элементов групп VII—VIIIA и систем азота с элементами группы железа. Для групп палладия и платины растворы и химические соединения с азотом не обнаружены [27].

1. СИСТЕМА Mn—N

Температура плавления марганца составляет 1517 K, температура кипения 2319 K [15], по данным [39] 1517 и 2335 K соответственно. Для давления насыщенного пара марганца получены уравнения:

T, K	298—1517	1517—2319	
$\lg p^\circ_{Mn}$	$-14\,452/T+6{,}762$	$-12\,128/T+5{,}230$	(27.1)

Диаграмма состояния системы Mn—N приведена на рис. 27.1, а изотермы давлений азота (p_{N_2}) приведены на рис. 27.2. Как следует из этих данных, наиболее стабильной фазой является нитрид Mn_4N (ε-фаза) с областью гомогенности от 17 до 23% (ат.) N.

Фазы Mn_6N_5, Mn_3N_2, Mn_5N_2: ϑ-, η- и ξ-фаза соответственно рис. 27.1 существенно менее стабильны и разлагаются при относительно невысоких температурах.

В работе [22] приведены температуры разложения нитридов марганца: Mn_6N_5 853 K, Mn_3N_2 983 K, $Mn_5N_2\sim$1023 K и $Mn_4N>$1273 K. Как видно из рис. 27.2, азот хорошо растворим в твердом и жидком марганце. Для

жидкого марганца изменение энергии Гиббса при образовании растворов азота ${}^1/_2\,N_2=[N]$:

$\Delta G^\circ_T=-56\,066+55{,}23T$ или при $p_{N_2}=1$ атм:

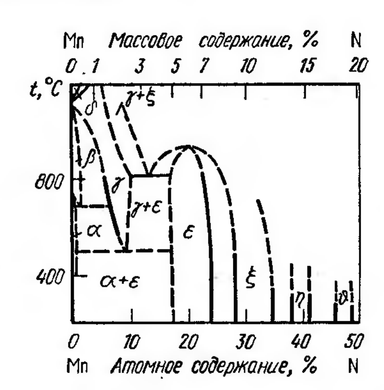
$$\lg\,[N]=2928/T-2{,}885, \qquad (27.2)$$

где [N] — мольная доля азота.

Для мольной концентрации азота $x_N=0{,}2$, соответствующей химическому соединению Mn_4N, получим температуру, при которой $p_{N_2}=1$ атм, равной 1340 K. Для растворов азота в жидком марганце уравнение имеет вид:

$$\lg\,[N]_{\%\,(ат.)}={}^1/_2\lg p_{N_2}+2930/T-0{,}88\ (1523—2023\ K), \qquad (27.3)$$

где [N] — атомная концентрация азота в марганце, %, а p — давление азота, атм.



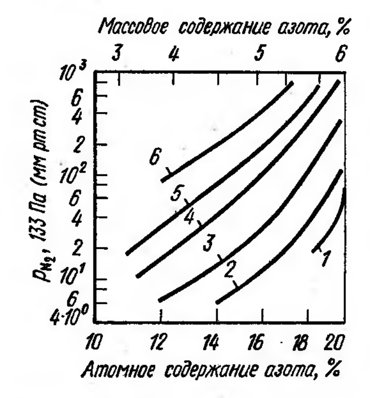


Рис. 27.1. Диаграмма состояния Mn—N

Рис. 27.2. Изотермы системы Mn—N в области ς-фазы:
1 — 1123; 2 — 1173; 3 — 1223; 4 — 1298; 5 — 1348; 6 — 1398 K, по данным [27]

2. СИСТЕМЫ Tc—N и Re—N

Технеций и рений не образуют стойких нитридов. В атмосфере NH_3 при 1173—1373 K образуется фаза $TcN_{0,76}$, которая диссоциирует в вакууме при 453 K.

По системе Re—N установлено образование нестабильных соединений Re_2N и Re_3N, которые диссоциируют в вакууме при $\sim$453 K.

Растворимость азота в рении по данным [27] составляет:

$$\lg\,[N]={}^1/_2\lg p_{N_2}-1{,}64-3500/T \qquad (27.4)$$

Как видно из уравнения (27.4), атомная концентрация азота составит $1{,}6\cdot10^{-3}$ % при 3000 K. В атмосфере азота при 1170 K нитриды не образуются. Таким образом и технеций, и рений можно считать инертными по отношению к азоту.

Температура плавления технеция составляет 2473 K, температура кипения 4538 K [39] и 4840 K [11].

Для насыщенных паров технеция получено:

T, K	298—1000	1000—2473	2473—4840	
$\lg p^\circ_{Tc}$	$-33\,826/T+7{,}548$	$-33\,670/T+7{,}392$	$-31\,468/T+$ $+6{,}502$	(27.5)

Температуру кипения технеция приняли по данным [11], так как если принять $T_{кип}=4538$ К [39[, то $\Delta H_{исп\,Tc\,ж} \approx \Delta H_{s(Tc_{тв})}$.

Температура плавления рения составляет 3453 К, температура кипения рения 5869 К [39] и 5961 К [11].

Для насыщенных паров рения получено:

T, К	298—1000	1000—3453	3453—5869
$\lg p^{\circ}_{Re}$	$-40\,445/T+7{,}702$	$-39\,824/T+7{,}081$	$-37\,344/T+6{,}363$

(27.6)

Температуру кипения рения принимаем по данным [39], так как это лучше согласуется с $\Delta G_{пл(Re)}$.

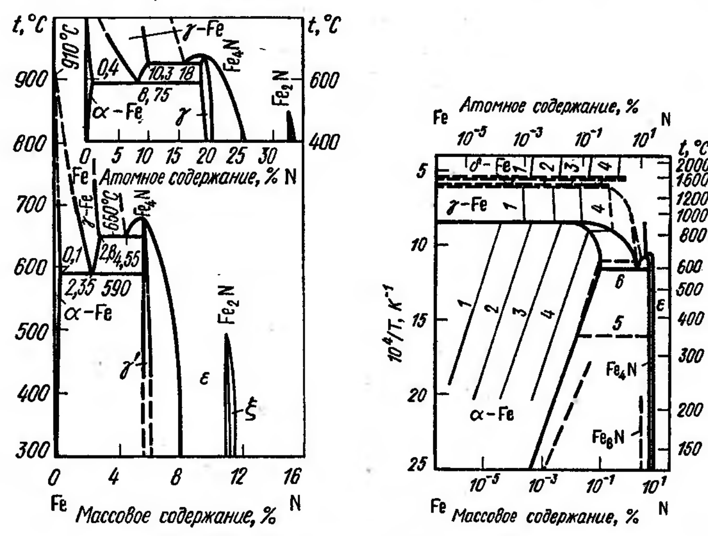


Рис. 27.3. Диаграмма состояния системы Fe—N

Рис. 27.4. Диаграмма состояния системы Fe—N с изобарами N_2, атм: 1 — 10^{-4}; 2 — 10^{-2}; 3 — 1; 4 — 100; 5 — 5000; 6 — 6200 для Fe_8N (пунктирная линия — пределы растворимости для Fe_8N по данным [97])

3. СИСТЕМА Fe—N

Температуры плавления и кипения железа составляют 1809 и 3135 К [39].

Для давлений насыщенного пара железа получены уравнения:

T, К	298—1184	1184—1809	1809—3135
$\lg p^{\circ}_{Fe}$	$-21\,655/T+7{,}714$	$-20\,853/T+7{,}036$	$-19\,209/T+6{,}127$

(27.7)

В системе Fe—N образуется два нитрида Fe_4N и Fe_8N. Диаграмма состояния системы Fe—N приведена на рис. 27.3.

Изменение энергии Гиббса при образовании Fe_4N и Fe_8N из компонентов в стандартных состояниях по данным [15] приведена ниже:

	T, К	$\Delta G^{\circ}_{T(Fe_4N)}$	$\lg a^8_{Fe}\cdot p_{N_2}$	$\Delta G^{\circ}_{T(Fe_8N)}$
α-Fe	298—1184	$-4707+40{,}38T$	$-492/T+4{,}218$	$-11340+67{,}53T$
γ-Fe	1184—1665	$-8435+43{,}51T$	$-881/T+4{,}545$	$-18910+73{,}93T$
δ-Fe	1665—1809	$-8577+43{,}60T$	$-896/T+4{,}554$	$-26440+78{,}45T$
$Fe_ж$	1809—2500	$-75\,410+80{,}54T$	$-7878/T+8{,}413$	$-150710+ +147{,}15T$

Для растворов азота в железе по данным [27] ($^1/_2\,N_2=[N]_{Fe}$) получено:

	T, К	ΔG°_T	$\lg \frac{[N]\,\%\,(ат.)}{p^{1/2}_{N_2}}$	$\lg [N]$, % (мас.) ($p_{N_2}=1$ атм)
α-Fe	773—1183	$34\,924+41{,}42T$	$-0{,}16-1825/T$	$-1825/T-0{,}76$
γ-Fe	1183—1664	$-8033+63{,}60T$	$-1{,}33+420/T$	$420/T-1{,}93$
δ-Fe	1664—1809	$25\,450+49{,}37T$	$-0{,}58-1330/T$	$-1330/T-1{,}18$
$Fe_ж$	1809—2023	$4812+50{,}21T$	$-0{,}62-251/T$	$-251/T-1{,}22$

Диаграмма состояния системы Fe—N с изобарами приведена на рис. 27.4.

При равновесии Fe_4N максимальная растворимость азота составляет:

	% (ат.)	% (мас.)	T, К	
lg [N]	$-1810/T+1{,}69$	$-1810/T+1{,}09$	453—863	(27.8)

Как следует из уравнений для энергии Гиббса, все нитриды железа являются метастабильными соединениями.

Так, при 298 К соединение Fe_4N повышает давление азота при диссоциации до 380 атм, при 117 К $p_{N_2}=1$ атм. Ниже приведены концентрации азота в железе при $p_{N_2}=1$ атм.

T, К	773	1183	1183	1644	1644	1809	1809	2000
фаза	α-Fe	α-Fe	γ-Fe	γ-Fe	δ-Fe	δ-Fe	$Fe_ж$	$Fe_ж$
[N], %	$\frac{0{,}003}{0{,}0008}$	$\frac{0{,}020}{0{,}005}$	$\frac{0{,}21}{0{,}005}$	$\frac{0{,}084}{0{,}021}$	$\frac{0{,}041}{0{,}010}$	$\frac{0{,}047}{0{,}012}$	$\frac{0{,}174}{0{,}043}$	$\frac{0{,}180}{0{,}045}$

Примечание. Числитель — атомная, знаменатель — массовая концентрация азота, %.

4. СИСТЕМЫ Co—N И Ni—N

Температуры плавления и кипения кобальта составляют 1768 и 3201 К. Для давления насыщенного пара кобальта по данным [15] получены уравнения:

T, К	298—720	720—1768	1768—3201
$\lg p^{\circ}_{Co}$	$-22\,187/T+7{,}742$	$-21\,885/T+7{,}352$	$-19\,885/T+6{,}207$

(27.9)

Температура плавления никеля составляет 1726, температура кипения 3175 [15] и 3186 К [39] соответственно.

Для давления насыщенного пара никеля получены уравнения:

T, К	298—1726	1726—3186	
$\lg p^{\circ}_{Ni}$	$-20\,356/T+6{,}594$	$-19\,580/T+6{,}144$	(27.10)

Нитриды кобальта и никеля менее прочны, чем рассмотренные выше нитриды железа.

Для растворов азота в жидких кобальте и никеле [27] ($^1/_2\,N_2=[N]$) получены уравнения:

	T, К	ΔG°_T	lg [N], % (мас.)	
$Co_ж$	1773—1973	$41\,840+48{,}95T$	$^1/_2 \lg p_{N_2}-2190/T-1{,}18$	(27.11)
$Ni_ж$	1823—1973	$44\,770+57{,}32T$	$^1/_2 \lg p_{N_2}-2340/T-1{,}62$	(27.12)

Ниже приведены для сравнения массовые концентрации азота (%), растворенного в металлах группы железа при давлении $p_{N_2}=1$ атм.

T, К	1773	1873	1973	2023	2173
$[N]_{Fe}$, %	—	0,045	0,045	0,046	0,046
$[N]_{Co}$, %	0,0038	0,0045	0,0051	0,0055	0,0065
$[N]_{Ni}$, %	0,0011	0,0013	0,0015	0,0016	0,0020

5. АЗОТ И ПЛАТИНОИДЫ

Рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина нитридов не образуют. Данные о растворимости азота [27] в рутении, родии, осмии и иридии отсутствуют.

До 1673 К азот в палладии не растворим [27].

В платине не обнаружено растворов ни в твердом, ни в жидком состояниях. В табл. 27.1 приведены температуры плавления и кипения платиноидов и уравнения давлений насыщенного пара: $\lg p^{\circ}_{M} = -A/T + B$.

ТАБЛИЦА 27.1

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ И УРАВНЕНИЯ ДАВЛЕНИЙ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Элементы	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	$\lg p^{\circ}_{M} = -A/T + B$		T, К
			A	B	
Ru	2523	4423	34 258	8,078	1000—2523
Ru	—	—	32 303	7,303	2523—4423
Rh	2236	3970	28 694	7,613	1000—2236
Rh	—	—	26 723	6,731	2236—3970
Pd	1825	3237	19 307	6,286	1000—1825
Pd	—	—	17 961	5,549	1825—3237
Os	3300	5285	40 084	7,767	1000—3300
Os	—	—	38 483	7,282	3300—5285
Ir	2716	4701	34 092	7,615	1000—2716
Ir	—	—	31 756	6,755	2716—4701
Pt	2045	4100	29 254	7,593	1000—2045
Pt	—	—	27 406	6,684	2045—4100

Глава 28

СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I и IIB С АЗОТОМ

Азот слабо взаимодействует с элементами группы IB, образуя метастабильные химические соединения с медью и серебром вида Me_3N в атмосфере NH_3 [27]. Тепловой эффект образования нитрида меди по данным О. Кубашевского [12] составляет $\Delta H^{\circ}_{f,298} = 74,5$ кДж/моль.

Растворимость азота в меди при температуре плавления меди 1356 К по данным [27, 89] при p_{N_2}, равном 140 и 1 атм, составляет $<5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) [90] соответственно. На разрыв молекул N_2 затрачивается энергия D_0, равная 941,6 кДж/моль; оценка теплового эффекта образования Cu_3N с учетом данных о растворимости азота показывает, что $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ должно быть более положительным (~150 кДж/моль), связи атомов азота с медью в растворе составляют при этом значительную величину (~320 кДж/моль).

Нитрид Ag_3N диссоциирует в вакууме при температуре несколько выше комнатной, а нитрид AgN_3 при 573 К разлагается со взрывом [27]. Растворимость азота в серебре до 1573 К не установлена [27]. Эти данные не позволяют оценить термодинамические характеристики нитридов серебра. Можно утверждать лишь одно, что положительный тепловой эффект образования нитрида серебра Ag_3N больше, чем для нитрида меди Cu_3N, и связи Ag—N в растворе в серебре меньше, чем в меди (<320 кДж/моль). Растворимость азота до 1573 К в золоте и химических соединений золота с азотом не установлена [5]. Элементы группы IIB несколько активнее по отношению к азоту по сравнению с элементами группы IB.

Цинк с азотом образует химическое соединение Zn_3N_2, характерное для элементов группы IIA. По экспериментальным данным Zn_3N_2 в вакууме стабильно до 623 К, на воздухе до 773 К и в азоте до 823 К [27]. Растворимость азота в цинке мала и при 721 К в атмосфере азота составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5}$% (ат.) [27]. Тепловой эффект образования нитрида цинка из компонентов в стандартных состояниях составляет $\Delta H^{\circ}_{f,298} = -22180 \pm \pm 8370$ Дж/моль [12, 27].

Если учесть изменение $\Delta G_{пл(Zn)} = 7363 - 10,63T$, то тепловой эффект образования Zn_3N_2 с жидким цинком получим $\Delta H^{\circ}_{f} = -44,265$ кДж/моль. Учитывая далее, что при 823 К давление азота при диссоциации Zn_3N_2 равно 1 атм, для энергии Гиббса образования нитрида цинка из компонентов в стандартных состояниях и давления азота при диссоциации нитрида цинка получим:

T, К	$\lg p^{\circ}_{Zn}$ (28.1)	$\Delta G^{\circ}_{T(Zn_3N_2)}$	$\lg p_{N_2}$ (28.2)
298—692,5	$-6786/T + 6,114$	$-22175 + 21,88T$	$-1158/T + 1,143$
692,5—823	$-6182/T + 5,242$	$-44265 + 53,78T$	$-2312/T + 2,809$

Из сопоставления давлений азота и насыщенного пара цинка видно, что диссоциация Zn_3N_2 протекает с образованием конденсированной фазы цинка, так как $p^{\circ}_{Zn} \ll 3p_{N_2}$.

В системе Cd—N образуются химические соединения Cd_3N_2 и $Cd(N_3)_2$. Соединение $Cd((N_3)_2$, получаемое химическим способом, разлагается со взрывом [27]. Растворимость азота в кадмии не обнаружена до 673 К [27]. Cd_3N_2 диссоциирует при нагреве около температуры плавления кадмия 593 К ($T_{пл(Cd)} = 594,18$ К). Давление насыщенного пара кадмия при этой температуре существенно меньше 1 атм, так как температура кипения кадмия 1040 К. Можно предположить, что начало диссоциации нитрида кадмия определяется не термодинамическими, а кинетическими параметрами процесса.

В системе Hg—N установлены химические соединения Hg_3N, Hg_3N_2, HgN_3 и $Hg(N_3)_2$, получаемые химическими методами, либо в атмосфере аммиака при подогреве (Hg_3N_2) [6]. Все соединения ртути с азотом малоустойчивы, и термодинамические константы для них отсутствуют. Отсутствуют также данные о растворимости азота в ртути.

В табл. 28.1 приведены температуры плавления, кипения и уравнения для насыщенного пара элементов групп I—IIB.

ТАБЛИЦА 28.1

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I—IIB

Элементы	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	$\lg p^{\circ}_{M} = A/T + B$		T, К
			A	B	
Cu	1357	2836	17556	6,690	298—1357,6
Cu	—	—	16256	5,732	1357,6—2836
Ag	1234	2436	14809	6,556	298—1234

Продолжение табл. 28.1

Элементы	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	$\lg p^\circ_M = A/T+B$		T, К
			A	B	
Ag	—	—	13617	5,590	1234—2436
Au	1337,58	3130	19173	6,668	298—1337,58
	—	—	17906	5,721	1337,58—3130
Zn*1	692,73	1180	6786	6,114	298—692,73
Zn*1	—	—	6182	5,242	692,73—1180
Cd*2	594,18	1040	5906	6,276	298—594,18
Cd*2	—	—	5077	4,883	594,18—1040
$Hg_{ж}$*3	234,26	629,81	3164	5,023	298—629,81

*1 Zn_2; D_0=18,4±6,3 кДж/моль.
*2 Cd_2; D_0=8,37±2,1 кДж/моль.
*3 Hg_2; D_0=7,53±2,1 кДж/моль.

Цинк, кадмий и ртуть в паровой фазе образуют молекулы $Me_{2(г)}$. Однако энергии диссоциации их малы и концентрации в газовой фазе невелики.

Глава 29

НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IIIB

Бор и алюминий в отличие от элементов групп I—IIB образуют прочные нитриды: BN и AlN. Галлий и индий также образуют нитриды с меньшей термической стабильностью.

1. СИСТЕМА B—N

Температура плавления бора составляет 2300 [39], 2440 [19] и 2348 К [28]; температура кипения 4275 [39], 3915 [19] и 4185 К [28].

Для насыщенного пара бора по данным [28] получены уравнения:

T, К	298—1000	1000—2348	2348—3000
$\lg p^\circ_B$	$-29\,556/T+7{,}832$	$-29\,373/T+7{,}649$	$-26004/T+6{,}214$

(29.1)

По данным [19]:

T, К	298—1000	1000—2440	2440—3000
$\lg p^\circ_B$	$-29022/T+7{,}708$	$-29019/T+7{,}705$	$-27123/T+6{,}928$

(29.2)

По соотношению тепловых эффектов испарения твердого и жидкого бора данные [19] предпочтительны. В насыщенном паре, кроме атомов, содержатся молекулы бора B_2, энергия диссоциации которых составляет [21] $D_0 = 276 \pm 21$ кДж/моль. При максимальном значении $D_0 = 297$ кДж/моль константу атомизации молекул B_2 можно определить по формуле:

$$\lg K'_{B_2} = -15\,516/T + 5{,}519. \qquad (29.3)$$

Определение $p^\circ_{B_2}$ показывает, что концентрация B_2 в насыщенном паре бора при температуре кипения может понизить температуру кипения бора

ТАБЛИЦА 29.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ B—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ BN—B

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	2000	2348	2440	2500	3000
Система B—N								
$-\lg p^\circ_B$ [28]	91,300	21,724	11,900	7,017	4,861	4,444	4,188	2,454
$-\lg p^\circ_B$ [19]	89,620	21,314	11,640	6,803	4,652	4,188	3,921	2,113
$-\lg K'_{B_2}$	46,522	9,997	4,825	2,239	1,089	0,840	0,687	−0,347
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	18,096	14,371	13,564	13,075	9,719
$-\lg K'_{BN}$	92,119	23,528	13,815	8,959	6,800	6,332	6,045	4,103
$-\lg a^2_B \cdot p_{N_2}$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,023	1,603	1,328	−0,567
$-\lg \dfrac{p_{BN}}{a_B \cdot p^{1/2}_{N_2}}$	77,779	19,308	11,028	6,889	5,048	4,649	4,426	2,808
Равновесие BN—B								
$-\lg p_{N_2}$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,023	1,603	1,328	−0,567
$-\lg p^\circ_{B_2}$	132,718	32,631	18,455	11,367	8,215	7,536	7,155	4,573
$-\lg p_N$	119,236	30,075	17,390	11,032	8,197	7,583	7,201	4,576
$-\lg p^\circ_{BN}$	116,737	27,861	15,215	8,846	6,049	5,439	5,077	2,586
$-\lg \Sigma p$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,022	1,600	1,327	−0,568
Объемный состав, %:								
N_2	100,0	100,0	99,97	99,91	99,85	99,85	99,84	99,72
B	—	—	0,03	0,09	0,14	0,14	0,14	0,21
BN	—	—	—	—	0,01	0,01	0,02	0,07

лишь на 5—8 К. Отсюда, если принять данные [19], то температура кипения бора составит 3910 К.

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида бора в конденсированном и газообразном состояниях по данным [19] приведено ниже:

T, К	298—2440	2440—2800	
$BN_к$; ΔG°_T	$-251170+87{,}61T$	$-270570+95{,}52T$	
$BN_г$; ΔG°_T	$475570-105{,}90T$	$435990-89{,}66T$	
$\lg a^2_B \cdot p_{N_2}$	$-26238/T+9{,}152$	$-28264/T+9{,}978$	(29.4)
$\lg p^\circ_{BN}$	$-37958/T+10{,}107$	$-36904/T+9{,}672$	(29.5)

Для конденсированного нитрида бора, комбинируя данные [28] для изменения энергии Гиббса при образовании BN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

T, К	ΔG°_T	$\lg a^2_B \cdot p_{N_2}$	
1000—2348	$-249530+87{,}08T$	$-26066/T+9{,}036$	(29.6)

Для константы атомизации молекул BN по уравнению

$$\lg K'_{BN} = \lg p^\circ_B + 0{,}5\lg K'_{N_2} - \lg(p_{BN}/a_B \cdot p^{0,5}_{N_2})$$

для интервала 1000—2000 К получим:

$$\lg K'_{BN} = -29\,138/T+5{,}610. \qquad (29.7)$$

Энергия диссоциации молекул BN по уравнению (1.35) равна $D_0 = (19{,}146 \cdot 29{,}138-12\,700)/1000 = 545{,}2$ кДж/моль. В работе [21] приведены значения $D_0 = 385 \pm 42$ кДж/моль, по-видимому, ошибочно.

Термодинамические константы системы B—N и параметры газовой фазы над системой BN—B представлены в табл. 29.1.

Газовая фаза над системой BN—B в интервале 298—3000 К содержит только N_2. Температура кипения системы 2833 К.

2. СИСТЕМА Al—N

Температура плавления алюминия составляет 933,6 [28] или 933,25 К [39], температура кипения 2793 К [28]. Для насыщенного пара алюминия получены уравнения:

T, К	298—933,6	933,6—2793	
$\lg p^\circ_{Al}$	$-17107/T+6{,}855$	$-16078/T+5{,}754$	(29.8)

В насыщенном паре алюминия содержатся и молекулы Al_2. Энергия диссоциации Al_2 равна $D_0 = 184 \pm 42$ кДж/моль [21].

Для константы атомизации Al_2 получим: $\lg K'_{Al_2} = -10227/T+5{,}265$. Концентрация молекул Al_2 в насыщенном паре при температуре кипения алюминия составит 2,5%. При наличии Al_2 в насыщенном паре суммарное давление паров алюминия, равное 1 атм, получим при 2789 К, т. е. только на 4 К ниже.

Энергию Гиббса образования нитрида AlN в конденсированном и газообразном состояниях по данным [19] получим:

T, К	298—933	933—2793	
$\Delta G^\circ_{T(AlN)}$	$-318612+105{,}98T$	$-327190+115{,}35T$	(29.9)
$\lg a^2_{Al} \cdot p_{N_2}$	$-33282/T+11{,}071$	$-34178/T+12{,}050$	

ТАБЛИЦА 29.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Al—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ AlN—Al

Параметры	Температура, К							
	298	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2723
Система Al—N								
$-\lg p^\circ_{Al}$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,151
$-\lg K'_{Al_2}$	29,037	15,189	5,689	4,962	1,553	—0,152	—1,174	—1,509
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	92,686	46,586	43,064	26,439	18,096	13,075	11,423
$-\lg a^2_{Al} \cdot p_{N_2}$	100,557	55,493	24,578	22,128	10,735	5,024	1,621	0,502
$-\lg p_{AlN}/a_{Al} \times p^{1/2}_{N_2}$	71,654	39,757	19,957	18,412	11,253	7,674	5,526	4,823
$-\lg K'_{AlN}$	58,808	29,944	14,804	13,422	6,853	3,600	1,671	1,040
Равновесие AlN—Al								
$-\lg p^\circ_{Al}$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,151
$-\lg p^\circ_{Al_2}$	72,267	31,527	17,247	15,642	7,419	4,604	2,492	1,811
$-\lg p_{N_2}$	100,557	55,493	24,548	22,128	10,735	5,024	1,621	0,502
$-\lg p_N$	130,089	74,090	35,567	32,596	18,587	11,560	7,348	5,963
$-\lg p^\circ_{AlN}$	121,933	67,504	32,231	29,476	16,620	10,186	6,336	5,074
$-\lg \Sigma p$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,885	2,223	0,608	—0,016
Объемный состав, %:								
Al	100,0	100,0	100,0	100,0	99,71	99,42	88,98	68,14
Al_2	—	—	—	—	0,29	0,42	1,31	1,49
N_2	—	—	—	—	—	0,16	9,71	30,37

10 Зак. 523

$\Delta G^\circ_{T(AlN_г)}$	$435590-82,34T$	$411175-56,17T$	
$\lg (p_{AlN}/a_{Al} \cdot p_{N_2}^{1/2})$	$-22750/T+4,301$	$-21476/T+2,934$	(29.10)

Для константы атомизации молекул AlN по уравнению

$$\lg K'_{AlN}=\lg p^\circ_{Al}+\frac{1}{2}\lg K'_{N_2}-\lg (p_{AlN}/a_{Al} \cdot p_{N_2}^{1/2})$$

в интервале 1000—2793 K получим:

$$\lg K'_{AlN}=-19\,570/T+6,126. \qquad (29.11)$$

Энергия атомизации молекул AlN

$$D_0=(19,146 \cdot 19\,570-11\,700)/1000=363 \text{ кДж/моль}$$

согласуется с данными [21] 356±42 кДж/моль. Для насыщенного пара AlN получим

T, K	298—933	933—2793	
$\lg p^\circ_{AlN}$	$-39\,288/T+9,836$	$-38\,565/T+9,089$	(29.12)

Термодинамические константы системы Al—N и параметры газовой фазы над системой AlN—Al приведены в табл. 29.2.

В условиях равновесия системы AlN—Al до 2000 K в газовой фазе содержится только алюминий. Выше 2000 K для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p=-16\,865/T+6,210. \qquad (29.13)$$

Температура кипения системы AlN—$Al_ж$ по уравнению (29.13) равна 2716 K. Давление алюминия существенно выше давлений азота, следовательно, диссоциация AlN является конгруэнтной. Давление алюминия при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по уравнению без учета p_{Al_2}

$$\lg p_{Al}=\frac{1}{3}(2\lg p^\circ_{Al}+\lg p_{N_2} \cdot a^2_{Al}+0,301)$$

Результаты расчета диссоциации AlN приведены в табл. 29.3.

Из табл. 29.3 следует, что в интервале 298—2723 K и несколько выше нитрид AlN диссоциирует конгруэнтно. Для компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AlN получим следующие уравнения:

ТАБЛИЦА 29.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ AlN

Параметры	Температура, K						
	298	933,6	1000	1500	2000	2500	2723
$-\lg p_{Al}$	67,187	15,738	14,144	6,735	3,058	0,879	0,168
$-\lg p_{N_2}$	67,488	16,039	14,445	7,036	3,359	1,172	0,452
$-\lg p_N$	113,554	31,313	28,755	16,738	10,728	7,124	5,937
$-\lg p^\circ_{AlN}$	121,933	32,231	29,476	16,620	10,186	6,336	5,074
$-\lg p_{Al_2}$	105,337	25,787	23,326	11,917	6,268	2,932	1,845
$-\lg \Sigma p$	67,011	15,562	13,968	6,559	2,882	0,698	—0,020
$-\lg a_{Al}$	16,535	4,270	3,342	1,849	0,832	0,220	0,017

T, K	298—933,6	933,6—2723	
$\lg p_{Al}$	$-22\,537/T+8,402$	$-22\,120/T+7,955$	
$\lg p_{N_2}$	$-22\,537/T+8,101$	$-22\,120/T+7,654$	
$\lg p_{Al_2}$	$-34\,846/T+11,537$	$-34\,014/T+10,646$	
$\lg p^\circ_{AlN}$	$-39\,293/T+9,857$	$-38\,582/T+9,095$	
$\lg \Sigma p$	$-22\,537/T+8,578$	$-22\,137/T+8,150$	(29.14)
$\lg a_{Al}$	$-5373/T+1,485$	$-6042/T+2,202$	(29.15)

Температура кипения системы по уравнению (29.14) 2716 K согласуется с данными работы [27], в которой указано, что AlN сублимирует при 2723 K. Активность алюминия по уравнению (29.15) достигает 1 практически при той же температуре 2743 K.

3. СИСТЕМЫ Ga—N, In—N, Tl—N

Галлий, индий и таллий образуют с азотом малопрочные соединения типа *Me*N.

В насыщенных парах этих элементов наряду с атомами возможно образование молекул Ga_2 (D_0=134±20 кДж/моль); In_2 (D_0=81,6±±10 кДж/моль) и Tl_2 (D_0=58,6 кДж/моль).

Температуры плавления составляют: галлия 302,90; 302,94; индия 429,76; 429,78 и таллия 577 K по данным [39], [25]. Температуры кипения составляют: галлия 2478; индия 2346, 2297 и таллия 1746, 1748 по данным [39] и [25].

Для давления насыщенного пара получены уравнения:

T, K	298—302,94	302,94—1000	1000—2478	
$\lg p^\circ_{Ga}$	$-14\,246/T+6,639$	$-13\,985/T+5,777$	$-13\,761/T+5,553$	(29.16)
T, K	298—429,784	429,784—1000	1000—2346	
$\lg p^\circ_{In}$	$-12\,399/T+5,928$	$-12\,087/T+5,202$	$-12\,000/T+5,115$	(29.17)
T, K	298—577	577—1000	1000—1746	
$\lg p^\circ_{Tl}$	$-9451/T+6,099$	$-8927/T+5,191$	$-8744/T+5,008$	(29.18)

Для констант атомизации молекул в парах в интервале 1000—3000 K получены следующие уравнения:

$$\lg K_{Ga_2}=-(7600\pm1100)/T+5,152; \qquad (29.19)$$

$$\lg K_{In_2}=-(4879\pm550)/T+5,035; \qquad (29.20)$$

$$\lg K_{Tl_2}=-(3670\pm500)/T+4,983. \qquad (29.21)$$

Расчет давлений молекулярных паров в насыщенном паре при температурах кипения рассматриваемых элементов показывает, что концентрация этих паров <1%. Следовательно, наличие молекулярных паров не может существенно изменять (понижать) температуры кипения. Только для галлия это изменение оценивается наибольшей величиной ~3 K.

Галлий образует нитрид GaN. В работе [27] по данным [5, 7, 91, 93], часть из которых экспериментально выполнены в 1936 г., утверждается, что GaN сублимирует без диссоциации при температурах >1073 K. Для давления азота при диссоциации GaN в работе [93] приведена.

$$\lg p_{N_2} = -14\,470/T + 10{,}82 \quad (1173—1873\ K). \qquad (29.22)$$

Для реакции $Ga_ж + {}^1/_2\,N_2 = GaN$ получено

$$\Delta G^\circ_T = -109\,790 + 103{,}34T \quad (1173—1873\ K). \qquad (29.23)$$

Уравнения (29.22) и (29.23) одного и того же автора [93] не согласованы, потому что должно выполняться соотношение $2\Delta G^\circ_T = RT \ln p_{N_2}$, если диссоциация происходит по реакции с образованием конденсированной фазы $Ga_ж$. Если считать правильным уравнение (29.23) для ΔG°_T, то для p_{N_2} при диссоциации получим

$$\lg p_{N_2} = -11\,470/T + 10{,}80. \qquad (29.24)$$

По-видимому, в уравнении (29.22) допущена опечатка. Температура разложения GaN по уравнению (29.24) составит 1062 K. Давление насыщенного пара галлия при этой температуре составит $3{,}9 \cdot 10^{-8}$ атм.

Предположение о сублимации нитрида галлия ошибочно. Энергия диссоциации GaN для обеспечения этого свойства при указанной температуре должна составлять 680 кДж/моль, тогда как по экстраполяции в группе она оценивается равной ~250 кДж/моль.

Из изложенного следует, что нитрид галлия GaN диссоциирует по реакции $2GaN = 2Ga_ж + N_2$ с температурой кипения ($p_{N_2} = 1$ атм) ~1060 K.

Для нитрида индия в работе [27] по данным [94] в интервале 783—863 K для реакции $In + {}^1/_2\,N_2 = InN$ получено:

$$\Delta G^\circ_T = -136\,400 + 128{,}03T. \qquad (29.25)$$

При температуре >430 K индий находится в жидком состоянии.

Для константы образования нитрида индия из уравнения (29.25) получим:

$$\lg (p_{N_2} \cdot a^2_{In}) = -14\,248/T + 13{,}374. \qquad (29.26)$$

Учитывая давление насыщенного пара индия получим:

$$\lg (p_{N_2}/p^\circ_{In}) = -2161/T + 8{,}172. \qquad (29.27)$$

Из уравнения (29.27) следует, что давление азота в рассматриваемом интервале температур более чем в 10^5 раз выше давления насыщенного пара индия и, следовательно, нитрид диссоциирует по реакции: $2InN = 2In_ж + N_2$. Температура кипения InN ($p_{N_2} = 1$ атм) составляет 1065 K.

Давление насыщенного пара индия при этой температуре равно $7 \cdot 10^{-7}$ атм. Данные о растворимости азота в галлии и индии отсутствуют [27].

Азот в таллии до 873 K не растворяется [27]. Установлены нестабильные соединения TlN и Tl_3N. TlN образуется в электрической дуге между электродами из таллия.

Глава 30

СИСТЕМЫ ФОСФОРА И СЕРЫ С АЗОТОМ

1. СИСТЕМА P—N

Азот с фосфором образует конденсированные соединения PN и P_3N_5 и газообразное PN. В паровой фазе фосфора содержатся молекулы P_4, P_3, P_2 и атомы фосфора при высоких температурах. Термодинамические кон-

станты фосфора по данным разных авторов существенно различаются. Конденсированная фаза фосфора наиболее стабильна (красный фосфор). Для реакций возгонки фосфора по данным [24] получено:

$4P_{кр} = P_4$; $\Delta G^\circ_T = 126\,055 - 179{,}49T$ (289—702 K);

$$\lg p^\circ_{P_4} = -6584/T + 9{,}375; \qquad (30.1)$$

$4P_{бел} = P_4$; $\Delta G^\circ_T = 53\,320 - 96{,}94T$ (298—550 K);

$$\lg p^\circ_{P_4} = -2785/T + 5{,}064. \qquad (30.2)$$

Температура кипения красного фосфора 702 K, а белого фосфора 550 K [39]. Для констант атомизации молекул фосфора по данным [28]:

T, K	298—702	702—2000	2000—3000
$\lg K'_{P_2}$	$-25\,630/T+5{,}927$	$-25\,825/T+6{,}142$	$-26\,130/T+6{,}294$
$\lg K'_{P_3}$	$-38\,665/T+11{,}976$	$-38\,765/T+12{,}114$	$-38\,880/T+12{,}171$
$\lg K'_{P_4}$	$-63\,108/T+19{,}724$	$-63\,245/T+19{,}912$	$-63\,390/T+19{,}984$

Давление одно- и двухатомного фосфора в насыщенном паре над красным фосфором рассчитано по уравнениям:

$$\lg p^\circ_P = \frac{1}{4}(\lg p^\circ_{P_4} + \lg K'_{P_4}) = -17\,243/T + 7{,}275 \quad (298—702\ K); \qquad (30.3)$$

$$\lg p^\circ_{P_2} = 2\lg p^\circ_P - \lg K'_{P_2} = -9216/T + 8{,}623 \quad (298—702\ K); \qquad (30.4)$$

$$\lg p^\circ_{P_3} = 3\lg p^\circ_P - \lg K'_{P_3} = -13\,064/T + 9{,}849 \quad (298—702\ K). \qquad (30.5)$$

Для константы атомизации газообразного соединения PN по данным [28] получено:

T, K	298—702	702—2000	2000—3000
$\lg K'_{PN}$	$-32\,345/T+5{,}769$	$-32\,636/T+6{,}157$	$-32\,958/T+6{,}318$ (30.6)

Для конденсированной фазы P_3N_5 по данным [19] получено:

$3P_{кр} + {}^5/_2 N_2 = P_3N_5$; $\Delta G^\circ_T = -265\,316 + 354{,}13T$ (298—700 K);

$$\lg a^3_P \cdot p^{5/2}_{N_2} = -13\,858/T + 18{,}497. \qquad (30.7)$$

Термодинамические константы системы P—N приведены в табл. 30.1. Состав насыщенного пара фосфора, приведенный в табл. 30.1, соответствует равновесию с красным фосфором.

ТАБЛИЦА 30.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ P—N

Параметры	Температура, K							
	298	550	702	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p^\circ_{P_4(кр)}$	12,708	2,596	0,000	—	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_{P_4(бел)}$	4,277	0,000	—	—	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_P$	51,161	24,403	17,544	—	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_{P_2}$	22,288	8,133	4,505	—	—	—	—	—
$-\lg p^\circ_{P_3}$	33,968	13,874	8,761	—	—	—	—	—
$-\lg K'_{P_2}$	80,037	40,673	30,583	19,703	11,094	6,771	4,164	2,416
$-\lg K'_{P_3}$	117,706	58,324	43,102	26,657	13,734	7,259	3,386	0,789

Продолжение табл. 30.1

Параметры	Температура, К							
	298	550	702	1000	1500	2500	2000	3000
$-\lg K'_{P_4}$	191,941	95,018	70,173	43,340	22,257	11,711	5,378	1,146
$-\lg K'_{PN}$	102,718	53,040	40,320	26,503	15,623	10,161	6,871	4,668
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	83,638	64,162	43,064	26,439	18,096	13,075	9,719
$-\lg a_P^{1,2}\cdot p_{N_2}$	11,192	2,679	0,497	—	—	—	—	—

В табл. 30.2 приведены параметры газовой фазы фосфора при температурах выше точки кипения красного фосфора. Двухатомные молекулы фосфора становятся основным компонентом при $\geqslant$1500 К. Однако при 700—1400 К основным компонентом являются четырехатомные молекулы фосфора.

При диссоциации P_3N_5 основными компонентами газовой фазы могут быть только $P_{4\,(г)}$ и N_2. Для константы диссоциации по данным [19] на 1 моль N_2 получим:

$$\lg a_P^{1,2}\cdot p_{N_2}=-5543/T+7,399 \text{ (298—702 К)}. \qquad (30.8)$$

Активность фосфора выразим через $(p_{P_4}/p^{\circ}_{P_4})^{1/4}=a_P$, тогда, подставляя в уравнение (30.8), получим:

$$\lg p_{P_4}^{0,3}\cdot p_{N_2}=-7518/T+10,212. \qquad (30.9)$$

При конгруэнтной диссоциации P_3N_5, учитывая только P_4 и N_2, получим $p_{N_2}=\frac{10}{3}p_{P_4}$. После подстановки в уравнение (30.9) получим:

$$\lg p_{P_4}=-5783/T+7,454. \qquad (30.10)$$

ТАБЛИЦА 30.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ФОСФОРА ПРИ Σp=1 АТМ

Параметры	Температура, К					
	702	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{P_4}$	0,000	0,004	0,387	1,845	2,958	3,742
$-\lg p_{P_3}$	8,761	5,861	3,249	2,908	2,866	2,877
$-\lg p_{P_2}$	4,505	1,969	0,228	0,007	0,004	0,028
$-\lg p_P$	17,544	10,836	5,661	3,389	2,084	1,222
Объемный состав, %:						
P_4	100,0	98,93	40,93	1,43	0,11	0,02
P_3	—	—	0,06	0,12	0,13	0,13
P_2	—	1,07	59,01	98,41	98,94	93,85
P	—	—	—	0,04	0,82	6,00
$n_{ср}$	4,0	3,97	2,82	2,03	2,00	1,94

Учитывая уравнение (30.2) для насыщенного пара в виде P_4 для активности фосфора в продуктах диссоциации, получим:

$$\lg a_P=200/T-0,48 \text{ (298—702 К)}. \qquad (30.11)$$

ТАБЛИЦА 30.3

ДИССОЦИАЦИЯ P_3N_5 И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ P_3N_5—N_2

Параметры	Температура, К							
	298	417	550	702	298	417	550	702
	Диссоциация P_3N_5				*Система P_3N_5—N_2 (Σp=1 атм)*			
$-\lg a_P$	0,00	0,00	0,116	0,195	9,327	4,911	2,223	0,414
$-\lg p_P$	51,161	34,107	24,219	17,739	60,488	39,018	26,636	17,958
$-\lg p_{P_2}$	22,288	13,478	8,365	4,895	40,938	23,300	12,598	5,333
$-\lg p_{P_3}$	33,968	21,480	14,222	9,346	63,758	36,213	21,584	10,722
$-\lg p_{P_4}$	12,708	6,414	3,060	0,780	50,011	26,058	11,526	1,659
$-\lg p_{N_2}$	11,192	5,892	2,538	0,258	0,00	0,00	0,00	0,009
$-\lg p_N$	85,406	59,090	43,088	32,210	79,810	56,144	41,819	32,085
$-\lg p_{PN}$	33,849	21,400	14,267	9,629	37,580	23,365	15,415	9,723
$-\lg \Sigma p$	11,179	5,778	2,424	0,144	0,00	0,00	0,00	0,00
Объемный состав, %:								
N_2	97,04	77	77	77	100,0	100,0	100,0	97,85
P_4	2,96	23	23	23	—	—	—	2,15
{N/P}	16,4	5/3	5/3	5/3	—37,980*	—23,14*	—11,207*	—1,357*

* lg{N/P}.

В соответствии с уравнением (30.11) активность фосфора в продуктах диссоциации при температурах <417 К>1, а при температурах >417 К активность фосфора <1. Следовательно, в условиях вакуума при температурах >417 К диссоциация P_3N_5 конгруэнтна.

В табл. 30.3 приведены параметры газовой фазы над P_3N_5 в условиях вакуума и в атмосфере азота.

Для суммарного давления газовой фазы при конгруэнтной диссоциации P_3N_5 в интервале 417—702 К получим:

$$\lg \Sigma p = -5787/T + 8{,}099. \qquad (30.12)$$

Температура кипения P_3N_5 равна 714 К, т. е. только на 12 К выше температуры кипения фосфора. Концентрация PN в газовой фазе над P_3N_5

$$\lg p_{PN} = -12\,090/T + 7{,}594$$

существенно ниже концентрации основных компонентов газовой фазы P_4 и N_2. Мышьяк и сурьма образуют в газовой фазе соединения AsN и SbN. Тепловые эффекты образования этих соединений из компонентов в стандартных состояниях более положительны, чем для фосфора. Для $AsN_г$ величина $\Delta H^\circ_{f,298}$ равна 196,3 и для $SbN_г$ 266,4 кДж/моль. Учитывая тепловые эффекты атомизации мышьяка и сурьмы и половину теплового эффекта атомизации азота, для энергии атомизации газообразных нитридов, получим:

$$D_{0(AsN_г)} = \Delta H^\circ_{s,0(As)} + {}^1/{}_2 D_{0(N_2)} + \Delta H^\circ_{f,0(AsN_г)} = 287{,}34 + 470{,}82 -$$
$$-196{,}3 = 561{,}86 \text{ кДж/моль};$$

$$D_{0(SbN_г)} = \Delta H^\circ_{s,0(Sb)} + {}^1/{}_2 D_{0(N_2)} + \Delta H^\circ_{f,0(SbN_г)} = 264{,}23 + 470{,}82 - 266{,}4 =$$
$$= 468{,}65 \text{ кДж/моль}.$$

Эти энергии атомизации нитридов меньше, чем для PN. Поскольку концентрация PN в газовой фазе (см. табл. 30.3) очень низка (следы), то образование нитридов мышьяка и сурьмы еще менее вероятно.

2. СИСТЕМА S—N

В системе S—N установлено образование одного газообразного соединения SN. Однако сера в газовой фазе образует ряд молекул S_n при $n = 1 \div 8$. Термодинамические константы системы S—N приведены в табл. 30.4 и 30.5.

Для констант атомизации K'_{SN} и K'_{S_2} по данным [28] получим:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3000
$\lg K'_{SN}$	$-25\,320/T+5{,}567$	$-25\,638/T+5{,}885$	$-25\,902/T+6{,}017$
$\lg K'_{S_2}$	$-22\,349/T+6{,}030$	$-22\,638/T+6{,}319$	$-22\,788/T+6{,}394$

Учитывая константу диссоциации N_2 для реакции образования $SN_г$: $\frac{1}{2}S_2 + \frac{1}{2}N_2 = SN_г$ по уравнению:

$$\lg[p_{SN}/(p_{S_2}p_{N_2})^{1/2}] = \frac{1}{2}\lg K'_{N_2} + \frac{1}{2}\lg K'_{S_2} -$$
$$-\lg K'_{SN} = \lg K_1$$

получим:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3000
$\lg K_1$	$-10\,612/T+0{,}673$	$-10\,649/T+0{,}711$	$-10\,623/T+0{,}698$

ТАБЛИЦА 30.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ S—N [28]

Параметры	Температура, К							
	298	388,36	700	1000	1300	1500	2000	3000
$-\lg p^\circ_S$	44,448	30,177	13,825	7,797	4,591	—	—	—
$-\lg K'_{S_2}$	68,929	51,589	25,960	16,319	11,106	8,783	5,000	1,202
$-\lg K'_{S_3}$	108,464	80,438	39,037	23,478	15,072	11,327	5,224	−0,917
$-\lg K'_{S_4}$	150,658	111,034	52,546	30,604	18,770	13,506	4,944	−3,654
$-\lg K'_{S_5}$	194,714	143,357	67,615	39,264	23,956	17,163	6,129	−4,902
$-\lg K'_{S_6}$	239,524	175,920	82,179	47,094	28,208	19,819	6,203	−7,388
$-\lg K'_{S_7}$	280,471	205,874	95,956	54,837	32,713	22,890	6,952	−8,938
$-\lg K'_{S_8}$	322,917	236,739	109,784	62,309	36,773	25,439	7,055	−11,259
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	121,124	64,364	43,064	31,562	26,439	18,096	9,719
$-\lg K'_{SN}$	79,357	59,699	30,668	19,753	13,852	11,222	6,934	2,617

ТАБЛИЦА 30.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СЕРЫ НАД $S_{конд}$ ДО $T_{кип(S)}$ И ВЫШЕ ПРИ $p_{S_2}=1$ АТМ

Параметры	Температура, К							
	298	388,36	700	1000	1300	1500	2000	3000
$-\lg p_S$	41,448	30,177	13,825	7,797	5,553	4,392	2,500	0,601
$-\lg p_{S_2}$	13,967	8,765	1,690	−0,725	0,00	0,00	0,00	0,00
$-\lg p_{S_3}$	15,880	10,093	2,438	−0,087	1,587	1,848	2,276	2,720
$-\lg p_{S_4}$	15,134	9,674	2,754	0,584	3,442	4,060	5,056	6,058
$-\lg p_{S_5}$	12,526	7,528	1,510	−0,256	3,809	4,765	6,371	7,907
$-\lg p_{S_6}$	9,164	5,142	0,771	−0,312	5,110	6,530	8,797	10,994
$-\lg p_{S_7}$	9,665	5,365	0,819	−0,258	6,158	7,851	10,548	13,145
$-\lg p_{S_8}$	8,667	4,677	0,816	0,067	7,651	9,693	12,945	16,065
$-\lg \Sigma p_{S_x}$	8,515	4,487	0,275	−1,124	−0,011	−0,006	−0,004	−0,098
Объемный состав, %:								
S	—	—	—	—	—	0,004	0,32	20,01
S_2	—	0,005	3,84	39,88	97,43	98,59	99,16	79,84
S_3	—	—	0,68	9,18	2,52	1,40	0,52	0,15
S_4	—	—	0,34	1,96	0,03	0,009	—	—
S_5	0,01	0,09	5,82	13,54	0,02	0,002	—	—
S_6	22,44	22,12	31,93	15,40	—	—	—	—
S_7	7,08	13,24	28,59	13,60	—	—	—	—
S_8	70,47	64,54	28,80	6,44	—	—	—	—
n_S	7,48	7,42	6,62	4,22	2,03	2,014	2,00	1,80

Изменение энергии Гиббса при образовании $SN_г$ из компонентов S_2 и N_2 получим:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3000
ΔG°_T	$203\,180-12{,}89T$	$203\,885-13{,}61T$	$203\,390-13{,}36T$

В атмосфере азота ($p_{N_2}=1$ атм) для давления p_{SN} в равновесии с серой в конденсированном состоянии получим:

$$\lg p_{SN}=-15\,353/T+6{,}594 \quad (298—738\ К).$$

Для параметров газовой фазы иасыщенного пара серы по табл. 30.5 получены даиные, приведенные ниже:

T, К	298—388,36	388,36—700
$\lg \Sigma p^\circ_{S_x}$	$-5170/T+8{,}826$	$-3674/T+4{,}974$
$\lg p^\circ_S$	$-14\,467/T+7{,}074$	$-14\,264/T+6{,}553$
$\lg p^\circ_{S_2}$	$-6677/T+8{,}428$	$-6172/T+7{,}127$
$\lg p^\circ_{S_3}$	$-7428/T+9{,}034$	$-6678/T+7{,}102$
$\lg p^\circ_{S_4}$	$-7008/T+8{,}372$	$-6037/T+5{,}870$
$\lg p^\circ_{S_5}$	$-6415/T+8{,}991$	$-5250/T+5{,}990$
$\lg p^\circ_{S_6}$	$-5162/T+8{,}151$	$-3813/T+4{,}676$
$\lg p^\circ_{S_7}$	$-5519/T+8{,}847$	$-3966/T+4{,}846$
$\lg p^\circ_{S_8}$	$-5121/T+8{,}510$	$-3368/T+3{,}996$

Температура кипения серы 738 К. Давление SN при этой температуре состоит $10^{-14,2}$ атм. При высоких температурах в газовой фазе S_2—N_2 при $p_{S_2}=p_{N_2}=0{,}5$ атм концентрация SN может достигать лишь $\sim 0{,}1\%$.

Данные о нитридах селена, теллура и полония отсутствуют. Однако, учитывая закономерности для этих компонентов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, можно полагать, что эти элементы нитридов не образуют.

Глава 31

СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДОВ С АЗОТОМ

1. СИСТЕМА F—N

Азот и фтор образуют ряд газообразных соединений: NF, NF_2, NF_3, N_2F_2, цис-N_2F_2, транс-N_2F_2 и N_2F_4 в гош- и трансформах [28]. Термодинамические константы фторидов азота приведены в табл. 31.1.

Константы атомизации молекул фтористого азота в табл. 31.1 приведены по данным [28]. В табл. 31.1 приведены также константы образования этих же молекул из компонентов в стандартных состояниях (N_2 и F_2) по данным работы [19]. По этим данным и константам атомизации компонентов N_2 и F_2 в стандартных состояниях рассчитаны для сопоставления константы атомизации молекул. Расчеты приведены по следующим уравнениям:

$$\lg K_{NF}=\tfrac{1}{2}(\lg K'_{N_2}+\lg K'_{F_2})-\lg K'_{NF};$$

$$\lg K_{NF_2}=\lg K'_{F_2}+\frac{1}{2}\lg K'_{N_2}-\lg K'_{NF_2}; \qquad (31.1)$$

$$\lg K_{N_2F_2}=\lg K'_{F_2}+\lg K'_{N_2}-\lg K'_{N_2F_2};$$

$$\lg K_{N_2F_4}=2\lg K'_{F_2}+\lg K'_{N_2}-\lg K'_{N_2F_4}.$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ N_2—F_2

Параметры	Температура, К					$\lg K=-A/T+B$		Библиографический источник
	298	500	1000	1500	2000	A	B	
$-\lg K'_{F_2}$	21,872	10,551	2,038	—0,851	—2,311	8473	6,578	[28]
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	92,686	43,064	26,439	18,096	49 588	6,698	[28]
$-\lg K'_{NF}$	46,352	25,481	9,915	4,468	2,024	15 532	5,742	[28]
$-\lg K_{NF}$	42,669	25,060	12,035	7,682	5,501	13 023	1,011	[19]
$-\lg K'_{NF}$	48,077	26,578	10,516	5,112	2,391	16 008	5,613	[19, 28]
$-\lg K'_{NF_2}$	93,053	50,697	19,168	8,578	3,258	31 463	12,473	[28]
$-\lg K_{NF_2}$	9,942	6,973	4,784	4,042	3,666	2199	—2,566	[19]
$-\lg K'_{NF_2}$	91,740	49,921	18,786	8,326	3,071	31 068	12,463	[19, 28]
$-\lg K'_{NF_3}$	128,362	68,598	24,184	9,329	1,901	44 310	20,254	[28]
$-\lg K'_{N_2F_2}$	163,936	90,102	35,301	16,964	7,781	54 714	19,576	[28]
$-\lg K'_{N_2F_2\text{-цис}}$	163,906	90,036	35,188	16,830	7,635	54 755	19,743	[28]
$-\lg K'_{N_2F_2\text{-транс}}$	162,751	89,250	34,663	16,390	7,237	54 490	20,008	[28]
$-\lg K_{N_2F_2\text{-цис}}$	19,046	14,232	10,662	9,417	8,763	3603	—6,962	[19]
$-\lg K_{N_2F_2\text{-транс}}$	21,096	15,379	11,124	9,650	8,882	4280	—6,742	[19]
$-\lg K'_{N_2F_2\text{-цис}}$	162,447	89,005	34,440	16,171	7,022	54 458	20,207	[19, 28]
$-\lg K'_{N_2F_4}$	192,534	101,450	33,894	11,351	0,097	67 427	33,517	[28]
$-\lg K_{N_2F_4}$	13,985	14,606	14,944	14,907	14,811	— 407	—15,351*	[19]
$-\lg K'_{N_2F_4}$	189,379	99,182	32,196	9,830	—1,377	66 838	34,796	[19, 28]

* $T=298\div1000$ К.

Константы атомизации, рассчитанные по уравнениям (31.1), согласуются с табличными данными работы [28] в пределах их точности. Константы атомизации для дифторида-диазота N_2F_2 цис- и транс-молекул и транс- и гош-молекул тетрафторида-диазота имеют небольшие различия.

Анализ газовой фазы системы N_2—F_2 рассмотрен для суммарного давления $\Sigma p=1$ атм при соотношении F/N=3.

Балансовое уравнение для этих условий имеет вид:

$$2p_{F_2}+p_F=3p_N+6p_{N_2}+2p_{NF}+p_{NF_2}+$$
$$+4p_{N_2F_2}+2p_{N_2F_4}.$$

Учитывая, что $p_N=p_{NF_3}\cdot K'_{NF_3}/p^3_F=A/p^3_F$, получим:

$$\frac{2}{K_{F_2}}p^8_F+p^7_F=\frac{6A^2}{K'_{N_2}}+\frac{4A^2}{K'_{N_2F_2}}p^2_F+3Ap^3_F+$$
$$+2A\left(\frac{1}{K'_{NF}}+\frac{A}{K'_{N_2F_4}}\right)p^4_F+\frac{A}{K'_{NF_2}}p^5_F. \quad (31.2)$$

Если степень диссоциации NF_3 при низких и умеренных температурах мала, то в качестве первого приближения можно принять $p_{NF_3}=1$ атм и, учитывая только p_{N_2} и p_{F_2}, получим:

$$\lg p_F\approx\frac{1}{4}\lg K'_{NF_3}+\frac{1}{8}(\lg K'_{F_2}+\lg K'_{N_2})+\frac{1}{4}\lg 3. \quad (31.3)$$

При заметной степени диссоциации NF_3 учитывают p_{NF_3} и при заметной диссоциации F_2 учитывают p_F.

При высокой степени диссоциации NF_3 в качестве первого приближения учитывают уравнения: $p_{N_2}+p_{F_2}+p_F\approx\Sigma p$; $p_{N_2}={}^1/_3p_{F_2}+{}^1/_6p_F$, отсюда

$${}^4/_3\,p_{F_2}+{}^7/_6\,p_F=\Sigma p;\quad \frac{4}{3K'_{F_2}}p^2_F+\frac{7}{6}p_F-\Sigma p\approx 0. \quad (31.4)$$

Предварительные решения при помощи уравнений (31.3) или (31.4) можно уточнить при учете других компонентов. Результаты расчетов состава газовой фазы N_2—F_2 при суммарном давлении 1 атм приведены в табл. 31.2, из которой следует, что основным соединением в системе N_2—F_2 при температуре до ~1200 К является трифторид азота NF_3, другие фторидноазотные соединения при нормальном давлении почти не образуются. Трифторид азота диссоциирует на фтор и молекулярный азот. Степень диссоциации приближенно описывается уравнением:

$$\lg\alpha=-3333/T+3{,}252. \quad (31.5)$$

2. СИСТЕМА CL—N

В системе N_2—Cl_2 образуются газообразные соединения NCl, NCl_2, NCl_3. Таблицы термодинамических констант отсутствуют, известны энергии атомизации [21] 259, 539 и 920 кДж/моль соответственно, по которым вычисляем уравнения для констант атомизации:

$$\lg K'_{ClN}=-14\,190/T+5{,}43; \quad (31.6)$$
$$\lg K'_{NCl_2}=-29\,310/T+12{,}03; \quad (31.7)$$
$$\lg K'_{NCl_3}=-49\,645/T+18{,}77. \quad (31.8)$$

В табл. 31.3 приведены константы атомизации и состава газовой фазы системы N_2—Cl_2 при суммарном давлении газовой фазы $\Sigma p=1$ атм и отношении {Cl/N}=3. Метод расчета аналогичен приведенному выше для системы N_2—F_2.

ТАБЛИЦА 31.2

ГАЗОВАЯ ФАЗА N_2—F_2 ПРИ Σp=1 АТМ И {F/N}=3

Параметры	Температура, К			
	298	500	1000	1500
$-\lg p_F$	14,812	6,823	1,124	0,117
$-\lg p_{F_2}$	7,752	3,095	0,210	1,086
$-\lg p_N$	83,926	48,129	21,863	13,626
$-\lg p_{N_2}$	8,230	3,572	0,662	0,812
$-\lg p_{NF}$	52,376	29,531	13,072	9,075
$-\lg p_{NF_2}$	20,497	11,078	4,943	5,282
$-\lg p_{NF_3}$	0,000	0,000	1,051	4,648
$-\lg p_{N_2F_2}$	33,570	19,868	10,786	10,656
$-\lg p_{N_2F_4}$	34,556	22,100	14,328	16,369
α	$1,19 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,83	0,9463
$-\lg \alpha$	7,928	3,272	0,081	0,0416
Объемный состав, %:				
F	—	—	7,53	76,38
F_2	—	0,08	61,75	8,20
N_2	—	0,03	21,81	15,42
NF_3	100,0	99,89	8,91	0,002
NF_2	—	—	0,001	—

Наиболее стабильным соединением в системе N_2—Cl_2 является трихлорид азота; другие хлориды в заметных количествах ие образуются. Отличием системы Cl_2—N_2 от F_2—N_2 является то, что энергии атомизации молекул Cl_2 значительно больше энергии атомизации молекул F_2. По этой причине концентрация атомарного хлора в газовой фазе при равных температурах в системе Cl_2—N_2 меньше, чем в системе F_2—N_2. Однако диссоциация NCl_3 активно протекает при температурах, несколько пониженных по сравнению с диссоциацией системы N_2—F_2. Так, при 1000 К степень диссоциации NCl_3 равна 93% вместо 83% для NF_3.

3. СИСТЕМЫ Br—N И I—N

В справочной литературе обычно приводятся данные об энергиях атомизации газообразных нитридов BrN и IN 280 и 160,6 кДж/моль соответственно [25]. По уравнению (1.36) для констант атомизации получим:

$$\lg K'_{NBr} = -15\,253/T + 5{,}437; \qquad (31.9)$$

$$\lg K'_{NI} = -9056/T + 5{,}213. \qquad (31.10)$$

По данным [19] для реакции

$$1/2Br_{2(г)} + 1/2N_2 = BrN_г; \qquad \lg K_{BrN} = \lg \frac{p_{BrN}}{(p_{N_2} p_{Br_2})^{1/2}} =$$

$$= -15\,035/T + 1{,}058 \,(298\text{—}1000 \text{ К}).$$

ТАБЛИЦА 31.3

ГАЗОВАЯ ФАЗА N_2—Cl_2 ПРИ Σp=1 АТМ, И {Cl/N}=3

Параметры	Температура, К							
	298	400	500	600	800	1000	1200	1500
$-\lg K'^{*1}_{Cl_2}$	36,903	26,061	19,688	15,423	10,063	6,826	4,653	2,470
$-\lg K'^{*1}_{N_2}$	159,620	117,424	92,686	76,173	55,497	43,064	34,760	26,439
$-\lg K'^{*2}_{NCl}$	42,163	30,045	22,950	18,220	12,308	8,760	6,395	4,030
$-\lg K'^{*3}_{NCl_2}$	86,276	61,245	46,590	36,820	24,608	17,280	12,395	7,510
$-\lg K'^{*4}_{NCl_3}$	147,74	105,343	80,520	63,972	43,286	30,875	22,601	14,328
$-\lg p_{Cl}$	21,526	14,856	10,947	8,348	5,192	3,484	2,393	1,310
$-\lg p_{Cl_2}$	6,169	3,651	2,205	1,272	0,321	0,143	0,131	0,150
$-\lg p_N$	83,133	60,775	47,684	38,960	28,148	21,842	17,683	13,526
$-\lg p_{N_2}$	6,646	4,126	2,682	1,747	0,798	0,620	0,606	0,613
$-\lg p_{NCl_3}$	0,000	0,000	0,0035	0,032	0,438	1,419	2,261	3,129
$-\lg p_{NCl_2}$	39,929	29,242	22,987	18,836	13,924	11,530	10,074	8,636
$-\lg p_{NCl}$	62,506	45,586	35,681	29,088	21,032	15,566	13,684	10,806
α	0,000	0,00014	0,0042	0,037	0,466	0,927	0,989	0,9985
Объемный состав, %:								
Cl	—	—	—	—	—	0,03	0,40	4,90
Cl_2	—	—	0,62	5,35	47,68	71,11	74,20	70,68
N_2	—	—	0,21	1,78	15,90	24,04	24,85	24,35
NCl_3	100,0	100,0	99,17	92,87	36,42	3,82	0,55	0,07

*1 По данным [28]. *2 По уравнению (31.6). *3 По уравнению (31.7). *4 По уравнению (31.8).

учитывая константы атомизации молекул Br_2 и N_2 при 298—1000 K $\lg K'_{Br_2} = -10123/T + 5{,}637$ и $\lg K'_{N_2} = -49514/T + 6{,}450$ и константу образования K'_{BrN} для константы атомизации нитрида брома, получим

$$\lg K'_{BrN} = 1/2 \lg K'_{Br_2} K'_{N_2} - \lg K_{BrN_г} = -14\,738/T + 4{,}986. \qquad (31.11)$$

Уравнения (31.9) и (31.11) удовлетворительно согласуются.

Трибромид азота NBr_3 образуется в жидком состоянии с тепловым эффектом $\Delta H^\circ_{f,298} = 272$ кДж/моль. Эиергию атомизации молекул NBr_3 с учетом $D_{0(N_2)}$, $\Delta H_{f(Br_г)}$ и оценки $\Delta H_{s(NBr_3)}$ получим $D_0 \approx 540$ кДж/моль, отсюда для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{NBr_3} = -29\,800/T + 17{,}88. \qquad (31.12)$$

В табл. 31.4 приведены значеиия констант системы Br_2—N_2 и оцеиочные концентрации бромидов азота NBr и NBr_3 в газовой фазе. Из результатов расчета по приведенным константам следует, что в рассмотренном интервале температур наиболее вероятным газообразным соединением брома с азотом является однобромистый азот, концентрация которого с повышением температуры несколько увеличивается, оставаясь очень ннзкой.

Трехнодистый азот образуется в кристаллическом состоянни с тепловым эффектом $\Delta H_{f,298} = 276$ кДж/моль [25]. Тепловой эффект атомнзации $NI_{3(г)}$ оценнвается ~430 кДж/моль. Отсюда для константы атомнзации $NI_{3(г)}$ получим:

$$\lg K'_{NI_3} = -26\,600/T + 17{,}74. \qquad (31.13)$$

Термодннамические константы снстемы N—I н параметры газовой фазы при $\Sigma p = 1$ атм и $\{I/N\} = 3$ приведены в табл. 31.5.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 31.4 и 31.5 показывают, что образованне стабильных молекул бромидов и иодидов азота в системах Br—N и I—N маловероятно.

* * *

Водород с азотом образует серию газообразных соединений, из которых наиболее стабильные NH_3 (аммнак). Получение аммнака с хорошим выходом требует повышенных давлений. При нагреве аммиак диссоциирует. Осколки распада молекул NH_3 в момент распада содержат повышеиную сверхравновесную концентрацию атомариого азота. Это явление используется для получения метастабильных ннтридов.

Щелочные элементы образуют нитриды вида Me_3N и MeN_3. Последние являются метастабильными. Температуры их разложения, указываемые в литературе [27], не согласуются с данными об изменениях энергии Гиббса при их образовании. Конгруэнтная диссоциация иитридов ЩЭ вида Me_3N имеет место лишь при температурах ≤1045 K для лития, 300 K длн натрия, 480, 540 и 590 K для иитридов Me_3N калия, рубидия и цезия соответственно. Газообразные молекулы нитридов установлены лишь для лития — LiN. Однако и их концентрация в системе Li—N остается на очень низком уровне. ЩЗЭ образуют нитриды вида Me_3N_2. Стабильность нитридов этой группы понижается от бериллия к барию. Нитриды бериллия, магния, кальция и стронция диссоциируют конгруэнтно до температуры кипения, в то время как иитрид бария коигруэнтно диссоциирует только при температурах <1170 K.

ТАБЛИЦА 31.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Br—N И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ ПРИ $\Sigma p = 1$ АТМ И $\{Br/N\} = 3$

Параметры	Температура, K				
	298	500	800	1000	1500
$-\lg K'_{Br_2}$ [28]	28,323	14,656	7,042	4,489	1,055
$-\lg K'_{N_2}$ [28]	159,620	92,686	55,497	43,064	26,439
$-\lg K'_{BrN}$ [19]	44,45	24,49	13,437	9,782	4,839
$-\lg K'^{*}_{NBr_3}$	82,07	41,72	19,37	11,92	1,987
$-\lg p_{Br_2}$	0,125	0,125	0,125	0,127	0,255
$-\lg p_{Br}$	14,224	7,391	3,584	2,308	0,655
$-\lg p_{N_2}$	0,602	0,602	0,602	0,602	0,654
$-\lg p_{N}$	79,872	46,644	28,050	21,833	13,546
$-\lg p_{NBr_3}$	40,474	27,097	19,432	16,837	13,524
$-\lg p_{NBr}$	49,646	29,545	18,197	14,359	9,362
Объемный состав, %:					
Br_2	75,0	75,0	74,97	74,64	55,66
Br	—	—	0,03	0,49	22,12
N_2	25,0	25,0	25,0	24,87	22,22

* Оценочные данные.

ТАБЛИЦА 31.5

СИСТЕМА N_2—I_2 ПРИ $\Sigma p = 1$ атм и $\{I/N\} = 3$

Параметры	Температура, K				
	298	458,4	800	1000	1500
$-\lg K^{*1}_{I_2}$	21,209	11,934	4,522	2,517	−0,175
$-\lg p^{\circ *2}_{I_2}$	2,543	0,00	—	—	—
$-\lg p_{I}^{\circ *2}$	11,876	5,967	—	—	—
$-\lg K'^{*1}_{N_2}$	159,620	101,565	55,497	43,064	26,439
$-\lg K'^{*3}_{NI}$	25,16	14,54	6,11	3,84	0,82
$-\lg K'^{*4}_{NI_3}$	71,48	40,29	15,51	8,86	0,00
$-\lg p_{I_2}$	2,543*5	0,125	0,125	0,149	0,632
$-\lg p_{I}$	11,876	6,030	2,234	1,333	0,228
$-\lg p_{N_2}$	0,001	0,602	0,602	0,612	0,754
$-\lg p_{N}$	79,811	51,083	28,050	21,838	13,596
$-\lg p_{NI}$	66,53	42,57	24,26	19,33	13,00
$-\lg p_{NI_3}$	43,96	28,88	19,51	16,98	14,28

Продолжение табл. 31.5

Параметры	Температура, К				
	298	458,4	800	1000	1500
Объемный состав, %:					
I_2	0,29	75,0	74,59	70,93	23,30
I	—	—	0,47	4,65	59,09
N_2	99,71	25,0	24,94	24,42	17,61

*1 По данным [28].
*2 По данным [25].
*3 Оценка по D_0.
*4 Оценка по $\Delta H^0_{f,298}$.
*5 Насыщенный пар.

Элементы группы IIIA и все лантаноиды образуют стабильные тугоплавкие нитриды вида LnN. Все нитриды лантаноидов до температур ⩾2500 К диссоциируют конгруэнтно. Однако для элементов этой группы намечается тенденция разделения их на две подгруппы: группа скандия, которая включает нитриды от самария до иттербия, диссоциирующие конгруэнтно при темпратурах их кипения и выше; группа иттрия, включающая элементы от лантана до прометия, кроме того, лютеций и, возможно, тербий. Вид диссоциации нитридов элементов этой группы изменяется от конгруэнтного на конденсатный при температурах ниже точек их кипения.

Для актиноидов анализ проведен лишь для тория, урана, плутония и ориентировочный прогноз для нептуния. Наиболее прочные нитриды элементов этой группы, как и для лантаноидов, описываются формулой *A*N. Наряду с ними торий и уран образуют нитриды с более высокими концентрациями азота: Th_3N_4, Th_2N_3, U_2N_3 и UN_2. Однако последние диссоциируют до нитридов вида *A*N с удалением азота в газовую фазу.

Нитрид тория ThN является высокостабильным химическим соединением и диссоциирует с конгруэнтным переходом в газовую фазу при температурах ⩽2800 К. Тогда как нитрид урана UN при температурах, превышающих $T_{пл}$ урана, теряет конгруэнтность диссоциации — в газовую фазу в результате диссоциации преимущественно переходит азот. В атмосфере азота при $p_{N_2} = 1$ атм по расчетам должна появиться жидкая фаза при 3256 К, что близко к температуре плавления UN, приводимой в работе [27].

Нитрид нептуния NpN по оценочному расчету диссоциирует конгруэнтно до 2090 К, а нитрид плутония — PuN диссоциирует конгруэнтно вплоть до температуры кипения ~3500 К. Однако, если рассматривать давлении азота над нитридами актиноидов при заданных температурах, например при 2000 и 2500 К, в ряду актиноидов Th—Pu, то можно установить, что p_{N_2} в этом ряду закономерно повышается. Другие актиноидные нитриды не рассмотрены в связи с отсутствием термодинамических констант. Однако для актиноидов возможны ориентировочные оценки, если принять подобие свойств в их ряду лантаноидам и их химическим соединениям. Например, для следующего элемента актиноидного ряда — америция, не проводя расчетов, можно прогнозировать: 1) тепловой эффект образования нитрида AmN несколько больший, чем для нитрида плутония PuN; 2) диссоциация AmN характеризуется конгруэнтным переходом при температурах выше точки кипения этого нитрида; 3) давление азота при диссоциации нитрида америция при заданных температурах выше, чем над нитридом плутония; 4) температура кипения при конгруэнтной диссоциации нитрида америция AmN ниже, чем для нитрида плутония.

Элементы группы IVA: титан, цирконий и гафний образуют тугоплавкие нитриды вида *Me*N. Как показали расчеты, нитрид титана сохраняет свойство конгруэнтности при переходе в газообразное состояние почти до температуры плавления, в то время как более тугоплавкие нитриды циркония и гафния теряют это свойство при более низких температурах 2400—2200 К.

Элементы группы VA: ванадий, ниобий и тантал образуют нитриды вида *Me*N, Me_xN (где $x=2\div3$). Несмотря на повышенные температуры плавления нитридов, они, как правило, не обладают свойством конгруэнтности при переходе в газовую фазу, кроме $V_{2,15}N$, который, по нашей оценке, конгруэнтен до 910 К. Нитриды тугоплавких элементов ниобия и тантала выделяют азот лишь при достаточно высоких температурах.

Нитриды хрома, молибдена и вольфрама являются менее стойкими, чем соответствующие композиции элементов предшествующих групп. При этом прочность нитридов элементов этой группы, как и в предшествующих группах IV и VA, уменьшаются от 4-го к 6-му периоду Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Так, нитрид вольфрама W_2N обеспечивает давление азота 1 атм уже при температурах ~830 К.

Элементы группы VIIA обладают некоторым химическим сродством к азоту. Марганец образует ряд фаз с азотом. В жидком состоянии вблизи температуры плавления при давлении азота 1 атм марганец растворяет ~11% (ат.) азота или 3% (мас.).

Технеций и рений стабильных нитридов не образуют, и растворимость азота в расплавах этих элементов мала.

Железо образует малопрочные нитриды Fe_4N и Fe_8N, которые следует отнести к метастабильным композициям. Растворимость азота в железе мала и лишь в жидком железе при 2000К в атмосфере азота достигает 0,18% (ат.) [0,045% (мас.)].

В жидких кобальте и никеле растворимость азота на порядок для кобальта и более чем на порядок для никеля меньше, чем в железе.

Элементы групп VIIIA палладия и платины нитридов не образуют, и данные о растворимости азота в расплавах этих элементов отсутствуют.

Элементы групп I и IIB образуют лишь метастабильные нитриды и практически не растворяют азота.

Стабильные нитриды образуют бор и алюминий. Нитрид бора BN не обладает свойством конгруэнтности вследствие низкой летучести бора, но разлагается при высокой температуре: $p_{N_2}=1$ атм при 2830 К. Нитрид алюминия AlN разлагается также при высоких температурах: $p_{N_2}=1$ атм при 2720 К, но в отличие от нитрида бора переход AlN в газовую фазу характеризуется конгруэнтностью. Другие элементы этой группы: галлий, индий и таллий образуют с азотом малопрочные нитриды, которые разлагаются с потерей в газовую фазу азота: GaN и SnN при ~1000 К. Нитриды таллия еще менее стойки. Данные о растворимости азота в этих элементах отсутствуют.

По элементам группы IVB система C—N рассмотрена в первой части книги [1]. Нитриды кремния относительно стабильны, но разлагаются на жидкий кремний и молекулярный азот при ~2100 К. В то время как нитрид германия метастабилен уже при комнатной температуре, нитриды олова и свинца удается получить в метастабильном состоянии лишь при катодном распылении металлов.

Нитриды фосфора в конденсированном состоянии могут существовать при давлениях газовой фазы до 1 атм лишь при температурах существования и фосфора в конденсированном состоянии, т. е. до 710 К.

Вероятность образования газообразных соединений для мышьяка, сурьмы и висмута малая. Так же мала вероятность образования и газообразного нитрида серы SN и аналогов элементов этой группы.

Азот образует большое количество газообразных соединений с фтором, термодинамические константы атомизации которых приведены в работе

[28], а изменения энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях в работе [19]. Однако термодинамический анализ газовой фазы F—N показал, что основным химическим соединением в этой системе является трифтористый азот, который при суммарном давлении газовой фазы 1 атм при 1000 К диссоциирует на 83%.

В системе Cl—N трихлорид азота диссоциирует при 1000 К на 93%. В системах азота с бромом и йодом газообразные соединения в значительных концентрациях не образуются, а в конденсированном состоянии образуются малопрочные соединения трибромида и трииодида азота.

Из изложенного следует, что наиболее термодинамически стабильные нитриды образуют лантаноиды, элементы группы IV: титан, цирконий, гафний и торий. Переход нитридов этих элементов из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным, что свидетельствует о неизменности их физических свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Куликов И. С.* Термодинамика оксидов.— М.: Металлургии, 1986.— 342 с.
2. Диаграммы состояния металлических систем: Справочник/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: ВИНИТИ. 1959.— Вып. I.— 270 с.; 1959.— Вып. II.— 230 с.; 1960.— Вып. III.— 271 с.; 1961.— Вып. IV.— 403 с; 1962.— Вып. VI.— 175 с.; 1963.— Вып. VII.— 375 с.; 1964.—Вып. VIII.— 232 с; 1968.— Вып. IX.— 269 с.; 1969.— Вып. XII.— 272 с.; 1970.— Вып. XVI.— 272 с.
3. *Вол А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: Физматгиз, 1962.— Т. II.— 982 с.
4. *Вол А. Е., Каган И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: Наука, 1976.— Т. III.— 814 с.; 1979.— Т. VI.— 576 с.
5. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов./Пер. с англ. М.: Металлургия, т. I, II. 1962.— 1488 с.
6. *Эллиот Р. П.* Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.— М.: Металлургия, т. I, 1970.— 455 с., т II.— 472 с.
7. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1973.— 780 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. акад. В. П. Глушко.— М.: АН СССР, 1962.— Т. I.— 1162 с.; Т. II.— 916 с.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. /*У. Д. Верятин, В. П. Маширов, Н. Г. Рябцев* и др.— М.: Атомиздат, 1965.— 460 с.
10. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов /Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1965.— 240 с.
11. *Schick H. L.* Thermodinamics of Certain Refractory Compounds.— N. Y.; L.: Acad. Press, 1966, v. II.— 1390 p.
12. *Kubashewski O., Evans E. L., Alcock C. B.* Metallurgical Thermochemistry.—Oxford: Pergamon Press. 4-th ed., 1967.
13. *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химии, 1968.— 470 с.
14. *Емельянов В. С., Евстюхин А. И.* Металлургия ядерного горючего.— М.: Атомиздат, 1968.— 484 с.
15. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов/Пер. с англ. М.: Металлургия, 1969.— 252 с.
16. Особотугоплавкие элементы и соединения/*Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Галиакбаров З. Г., Каштанов А. И.*— М.: Металлургия, 1969.— 372 с.
17. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые материалы/Пер. с нем.— М.: Металлургия, 1968.— 384 с.
18. *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды/ Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1970.— 304 с.
19. Janaf Thermochemical Tables.— Wash., C-ov Print off., 1971, v. IX, N 24/U.S. Nat. Bur. Stand., Ed. Stull D. R./.— p. 1099.
20. Плутоний: Справочник/Под ред. О. Вика/Пер. с англ.— М.: Атомиздат. 1971.— Т. 1.— 424 с., 1973.— Т. 2.— 456 с.
21. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство элементов к электрону: Справочник/Л. В. Гуревич, Р. Б. Караченцев, В. Н. Кондратьев и др.— М.: Наука, 1974.— 351 с.
22. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения.— М.: Металлургия, 1976.— 558 с.
23. *Barin I., Knacke O., Kubashevcki O.* Termochemical Properties of Unorganic Substences.— Supplement. Springer—Verlag, Berlin, New York, 1977.
24. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Виксман Г. Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов.— Киев: Наукова думка, 1979.— 374 с.
25. Термические константы веществ: Справочник.— М.: ВИНИТИ АН СССР, Ин-т высоких температур: 1965.— Вып. 1.— 145 с.; 1966.— Вып. 2.— 95 с.; 1968.— Вып. 3.— 221 с.; 1970.— Вып. 4. Ч. 1.— 509 с.; 1971.— Вып. 4. Ч. 2.— 432 с.; 1971.— Вып. 5. Ч. 1.— 530 с.; 1971.— Вып. 5. Ч. 2.— 432 с.; 1972.— Вып. 6. Ч. 1.— 369 с.; 1973.— Вып. 6. Ч. 2.— 466 с.; 1974.— Вып. 7. Ч. 1.— 343 с; 1974.— Вып. 7. Ч. 2.— 428 с.; 1978.— Вып. 8. Ч. 1.— 536 с.; 1978.— Вып. 8. Ч. 2.— 536 с.; 1979.— Вып. 9.— 574 с.; 1981.— Вып. 10. Ч. 1.— 299 с.; 1981.— Вып. 10. Ч. 2.— 441 с.; 1982.— Вып. 10. Ч. 3.— 635 с.
26. *Туркдоган Е. Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов/ Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1985.— 344 с.
27. *Фромм Е., Гебхарт Е.* Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.— М.: Металлургия, 1980.— 712 с.
28. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/ Под ред. В. П. Глушко — М.: Наука. Т. I, кн. 1, 1978.— 495 с; кн. 2.— 326 с.; Т. II, кн. 1, 1979.— 340 с.; кн. 2.— 340 с.; Т. III, кн. 1, 1981.— 472 с.; кн. 2 — 396 с.; Т. IV, кн. 1, 1982.— 622 с.; кн. 2 — 560 с.
29. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Металлургия, 1969.— 574 с.
30. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник.— Л.: Химия, 1978.— 392 с.
31. *Темкин М. И., Шварцман Л. А.* Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике//Успехи химии. 1948. Т. XVII. № 2. С. 259—264.
32. Справочник по расчетам металлургических реакций/*Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С.* и др.— М.: Металлургиздат, 1963.— 416 с.
33. *Байков А. А.* Сборник трудов А. А. Байкова.— М.: АН СССР. Т. II, 1948, с. 531—536.
34. *Третьяков Ю. Д.* Химия нестехнометрических окислов.— М.: МГУ, 1974.— 364 с.
35. *Куликов И. С.* Эффект молярного смещения при конгруэнтном испарении химических соединений//Физико-химические основы производства стали.— М.: Наука, 1971. С. 356—358.
36. *Salzane F., Newmann L.* Trans. Amer. Nucl. Soc., 1971, v. 14. p. 623.

37. *Alcock C., Stavropoulos S. P.* Galvanic cell measuement on the system// Can. Metall. Quart. 1971. N. 10. P. 257.
38. *Куликов И. С.* Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975.— 504 с.
39. Periodic Table of elements//USA, NSRDS, Sargent-Welch Scientific Company, Illionois. 1980.
40. *Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В.*— Термодинамические свойства карбидов. Киев, Наукова думка, 1973 — 270 с.
41. Flewers R. F., Rauh E. G. J. Inofg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, N 6—7, p.1355—66.
42. *Carlson O. N., Paulson W. M.*//Trans. AIME, 1968, v. 242, p. 846.
43. *Kohl F. J., Sterns C. A.* Mass-spectrometric determination of dissociation energy of ScC_2 and ScC_4//J. Chem. Phys., 1971, v. 54, N 3, p. 1414—1416.
44. *Kohl F. J., Sterns C. A.* Vaporization thermodinamic of itrium dicarbide-carbon system and dissociation energy of itrium dicarbide and tetracarbide//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N. 12 P. 6310.
45. *Mott W. R.*//Trans. Am. Electrochemical Soc. 1958. V. 34. N 1. P. 255—8.
46. *Sterns C. A., Kohl F. J.*/Vaporization thermodinamics of the Lanthanum — carbon system. Mass-spectrometric determination of dissociation enegry of LaC_2, LaC_3 and LaC_4//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N. 2. P. 5180—92.
47. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В.* Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединеиия.— Киев: Наукова думка. 1971.— 168 с.
48. Химическая термодинамика в цветной металлургии/*Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А.* и др.— М.: Металлургия, 1975, т. 7.— 252 с.
49. *Balducci G., Capabli A., De Maria G., Guide M.* Thermodinamics of rare-earth-carbon systems. 1. The cerium-carbon system//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 1969—73.
50. *De Maria G., Balducci G., Capabli A., Guide M.* Thermodinamics of niodim-carbon system//Proc. Brit. Ceram. Soc. 1987. V. 7. N 8. P. 127—136.
51. *Stout H. D., Hoenig C. L., Nordine P. C.* Knudsen cell studies of the vaporization of samarium dicarbide//J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. N 3. P. 145—151.
52. *Cutbert J., Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.*//Proc. Brit. Ceramic. Soc. 1967. V. 7. N. 8. P. 155—73.
53. *Balducci G., De Maria G., Guide M.* Mass spectrometric determination of the dissociation energy EuC_2 g.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 4. P. 1431—33.
54. *Hoening C. L., Strout N. D.* Knudsen cell studies of the vaporization of gadolinium and gadolinium dicarbide//J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. N 8. P. 385—392.
55. *Balducci G., Capable A., De Maria G., Guido M.* Thermodinamics of rare-earth-carbon systems. II. Holmium-carbon and dysprosium-carbon systems//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N. 7. P. 2871—2876.
56. *Balducci G., De Maria G., Guide M.* Thermodinamics of rare-earth-carbon systems. III. Erbium-carbon system//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 7. P. 2876—2879.
57. *Haschke J. M., Eick H. A.* The vaporization of itterbium dicarbide// J. Phys. Chem. 1968. V. 72. N 5. P. 1697—1702.
58. *Guide M., Balducci G., De Maria G.* Thermodinamics of rare-earth-carbon systems. IV. Lutetium-carbon system//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 4. P. 1475—1479.

59. *Huber E. J., Holley C. E.* Thermodinamic of Nuclear Materials//Intern. At. Energy Agency. Vienna. 1962. P. 581.
60. *Hubner E. J., Holley C. E.* Am. Chem. Soc. Meeting. Albuguergue. New Mexiko. Dec. 1966.
61. *Lofgren N. L., Krigorian O. H.* Cardtides in Nucle Energy. V. I: Physical and Chemical Properties Phase Diagrams/Ed. Russell E. L.— N. Y.: Mac Millann. 1964.— 315 p.
62. *Jackson D. D.* Thermodinamics of Nuclear Materials/At. Energy Agency.— Vienna. 1962. 529 p.
63. *Mulford R. N. R.* Thermodinamics/Intern. At. Energy Agency.— Vienna, 1966.— 231 p.
64. *Mulford R. N. R.* Thermodinamics of Nuclear Materials/Intern. At. Agency.— Vienna, 1962. 517 p.
65. *Palfreyman M., Potter P. E.* Carbides in Nuclear Energy //Physical and Chemical Properties (Phase Diagrams) — N. Y.: Mac Millan, 1964, v. 1. P. 336.
66. *Vidale G. L.* Technical Inform., Ser R61SD147, Space Sciences Lab., General Electric Co., King of Prussia.— Pensilvania, 1961.
67. *Pollack B. D.* The vaporization behavior and thermodinamic stability of zirconium cabride at high temperature//J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 731—35.
68. *Mac Claine L. A.* ASD—TDR—62—204. Part III Air Force Systems Comand, Aeronautical System Div., Wright—Patterson A. F. B.— Ohio, 1964.
69. *Карнаухова Н. М.* Определение скорости испарения ZrC//ЖФХ. 1964. Т. 34.— С. 1906—1910.
70. *Fujishiro S., Gokcen N. A.* Thermodinamic properties of VC at high temperatures//J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. N 9. P. 835.
71. *Fries R. I.* Vaporization behavier of niobium carbide//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 320.
72. *Фесенко В. В., Болгар А. С.* Скорость испареиия и давления пара карбидов, силицидов, нитридов, боридов//Порошковая металлургин. 1963. № 3. С. 17—19.
73. *Schenck H., Taxhet H*//Arch. Eisenhuttenwesen.— 1959. Bd. 30. S. 881.
74. *Chipman J.* Thermodinamics and phase diagram of Fe—C system//Met. Trans. 1972. N 3. P. 55.
75. Gmelins Hanbduch der anorganischen clemie metallurgie des Eisen. 4 Aufl., Bd. 1., Weinheim: Verlag Chemie, 1964.
76. Schurmann E., Kramer D./Guesserei —Forsch., Bd. 21, 1969, p. 29.
77. *Swartz J. C.* The solubility of cementite precipitates in alpha iron// Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 68.
78. *Петрова Е. Ф., Шварцман Л. А.* Растворимость углерода в твердом кобальте//ЖФХ. 1965. Т. 39. Вып. 12. С. 3086—3089.
79. Hutter L. J., Stadelmaier H. H., Fraker A. C./Metal, 1960, p. 113.
80. *Blossey R. G., Pehlke R. D.* Solubility of nitrogen in nickel//Trans. AIME. 1966. V. 236. P. 566.
81. *Сурис А. Л.* Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник.— М.: Металлургия, 1985.— 568 с.
82. Handbook of Chemistry and Physics./XXXVII ed., USA. Chemical Rubber Publ. Co.— 1955. 1500 p.
83. *Rundle R. E.* Acta Cryst. 1948. V. 1. P. 180—187.
84. *Самсонов Г. В.* Нитриды.— Киев: Наукова Думка, 1969.— 378 с.
85. *Tagawa N.* Phase relation and thermodinamic properties of uranium-nitrogen system//J. Nucl. Mater.— 1971. V. 51.— p. 78.
86. *Fromm E.*, Jehn H. Gleigewichtsuntersubhungen im system molybdän — stickstoff//Z. Metallkunde. 1971. N 62. S. 372.

87. Нитриды/*Аверин В. В., Ревякин А. В., Федорченко В. И., Козина Л. Н.*— М.: Металлургия, 1976.— 224 с.
88. *Fromm E., Jehn H.* Zur Hochtemperaturenlöslichkeit von stickstoff in wolfram//J. Less-common Metals. 1969. v. 17. p. 124—126.
89. *Wallace J. P., Kissling R. J.* Gases in copper-base alloys//Foundry. 1962. V. 90. N 12. P. 36—39; 1963. V. 91. N 1. P. 64—68.
90. *Baker E. H.* Experiments on the melting of copper under nitrogen// J. Inst. Metals. 1971. V. 99. P. 228.
91. *Juza R., Hahn H.*//Z. anorg. chem. 1938. V. 239. P. 228.
92. *Алексеевский Н. Е., Самсонов Г. В., Шулитова О. И.* О сверхпроводимости нитрида галлия//ЖЭТФ. 1963. Т. 44. Вып. 4. С. 1413—1415.
93. *Thrumond C. D., Jogan R. A.* The equilibrium pressure of N_2 over GaN//J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 622.
94. Воробьев А. М., Евсеева Г. В., Зенкова Л. В.— ЖФХ, 1973, Т. 47. Вып. 12, с 3010.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ